

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-27380

(43) 公開日 平成5年(1993)2月5日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	7/305	7915-2H		
	1/015	9019-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 71 頁)

(21) 出願番号 特願平3-205624

(22) 出願日 平成3年(1991)7月23日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 長岡 聡

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 平野 茂夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

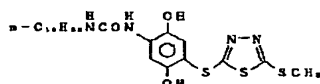
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】 (修正有)

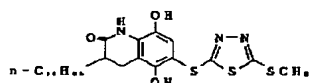
【目的】 ハイライト部階調に優れたハロゲン化銀写真カラー材料を提供する。

【構成】 ハロゲン化銀粒子が単分散であり、かつ、該感光材料を構成する少なくとも一層に、下記 I - (1) または II - (1) の化合物を含有する。

I - (1)



II - (1)

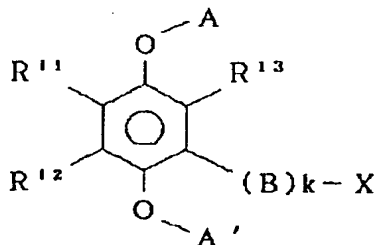


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光材料を構成する少なくとも一層に、含まれるハロゲン化銀粒子が実質的に単分散であり、かつ該感光材料を構成する少なくとも一層に、下記式(I)およ

式(I)



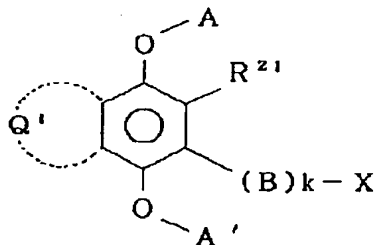
式中、 R^{11} は $R^{14}-N(R^{16})CON(R^{15})-$ 、 $R^{14}OCON(R^{15})-$ 、 $R^{14}SO_2N(R^{15})-$ 、 $R^{14}-N(R^{16})SO_2N(R^{15})-$ または $R^{17}CONH-$ （ここで R^{14} はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、 R^{15} および

20

※基を表わす)を表わし； R^{12} および R^{13} は水素原子またはハメットの置換基定数 σ が0.3以下の置換基を表わし；Bはハイドロキノ母核酸化体より離脱後Xを放出する基を表わし；Xは現像抑制剤残基を表わし；kは整数を表わし；AおよびA'は水素原子またはアルカリで除去されうる基を表わす。

式(II)

【化2】



式中、 Q^1 は少なくとも1個のヘテロ原子を含み、結合する炭素原子とともに5員環以上の複素環を形成するに必要な原子群を表わし； R^{21} はハイドロキノ母核に置換可能な基を表わし；B、X、k、AおよびA'は式(I)で述べたものと同義である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料、特に鮮鋭度およびハイライト部の階調に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に対する高感度化、高画質化への要求はますます高まっており、このための技術開発は、当業界において最も重要な課題となっている。

【0003】このうち、鮮鋭度、特にエッジ効果を向上

40

させるためにDIR化合物を用いることは現在一般的に行なわれているが、通常用いられているものはカラー現像主薬の酸化生成物とのカップリング反応によってイメージワイズに現像抑制剤を放出し、発色色素を形成するDIRカプラーである。

【0004】しかしながら、DIRカプラーを用いた場合、カップリング反応により生成した色素が主カプラーから得られた色素と色相が異なると、色濁りを生じ、色再現上好ましくない。これを防ぐためには、イエロー、マゼンタ・シアン各主カプラーの発色色相と同等の色相を有するDIRカプラーを使用することが必要であるが、最適な反応性を持つものを3種類も開発することが必要になり、開発および合成コスト負担も増えることから無呈色のDIR化合物が求められていた。

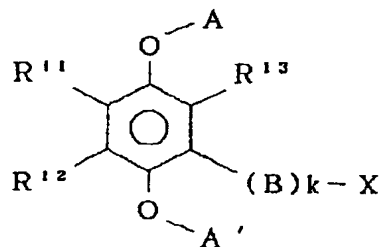
【0005】無呈色のDIR化合物としては、カラー現像主薬の酸化体との反応形式によりカップリング型、酸化還元型の2種類に分けられる。これらのうち、カップ

リング型については特公昭51-16141号、同51-16142号、米国特許4171223号、同4226943号等に記載の化合物、酸化還元型については米国特許3379529号、同3639417号、特開昭49-129536号、同64-546号、特願平2-21127号に記載のDIRハイドロキノン化合物、もしくは特開昭61-213847号、同64-88451号、米国特許4684604号に記載のDIRヒドラジド化合物がある。また、処理工程が黒白現像（第1現像）、カラー現像（第2現像）からなるカラー反転感光材料に適用する場合は、第1現像でDIR化合物から抑制剤を放出させるのが好ましい。なぜならば、第2現像は第1現像で現像されなかったハロゲン化銀をすべて速やかに現像することを目的としているため、銀現像速度が極めて速く、このため第2現像でイメージワイズに現像抑制作用をきかせようすると、銀現像を遅らせるため、カラー現像での処理の不安定さを持ち込むことになり好ましくないからである。

【0006】従って、DIR化合物は、第1現像で反応させるのが好ましいが、この場合は黒白現像主薬の酸化体とも反応し得る酸化還元型DIR化合物を用いることが必要である。

【0007】一方、カラー反転処理における第1現像は最終のカラー画像を実質的に決定するという意味において極めて重要である。特に、ネガ像肩部の現像を充分に行なうことがポジ像の好ましいハイライト部の階調を作*

式 (I)



式中、 R^{11} は $R^{14}-N(R^{16})CON(R^{16})-$ 、 $R^{14}OCON(R^{15})-$ 、 $R^{14}SO_2N(R^{15})-$ 、 $R^{14}-N(R^{16})SO_2N(R^{15})-$ または $R^{17}CONH-$ （ここで R^{14} はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表わし、 R^{15} および R^{16} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表わし、 R^{17} はカルボニル基に隣接する炭素原子にヘテロ原子が置換されていない炭素数2以上のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基あるいはヘテロ環

*る上で重要である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、DIR化合物は、エッチ効果を高め、鮮鋭度を向上させる一方、その現像抑制作用によりネガ像の現像を遅らせるため、最終のカラー画像においてハイライト階調部の勾配が小さくなり、かつ、最低濃度が高くなり易いという欠点を有していた。

【0009】従って、本発明の目的は、第1に鮮鋭度に優れたカラー感光材料を提供することにある。第2に階調に優れた、とりわけハイライト部階調に優れ、最低濃度の低いカラー感光材料を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は以下の手段により達成された。すなわち、本発明は上記目的達成のため、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、該感光材料を構成する少なくとも一層に含まれるハロゲン化銀粒子が実質的に単分散であり、かつ、該感光材料を構成する少なくとも一層に、下記式 (I) および/または式 (II) で表わされる化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供するものである。

式 (I)

【0011】

【化3】

基を表わす)を表わし; R^{12} および R^{13} は水素原子またはハメットの置換基定数 σ が0.3以下の置換基を表わし;Bはハイドロキノン母核酸化体より離脱後Xを放出する基を表わし;Xは現像抑制剤残基を表わし、kは整数を表わし;AおよびA'は水素原子またはアルカリで除去される基を表わす。

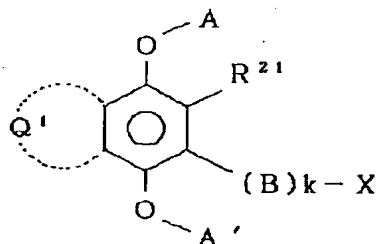
式 (II)

【0012】

【化4】

5
式 (II)

6



式中、 Q^1 は少なくとも1個のヘテロ原子を含み、結合する炭素原子とともに5員環以上の複素環を形成するに必要な原子群を表わし； R^{21} はハイドロキノン母核に置換可能な基を表わし；B、X、k、AおよびA' は式 (I) で述べたものと同義である。

【0013】初めに本発明の式 (I) について、さらに詳細に説明する。 R^{11} は $R^{14}-N(R^{16})CON(R^{15})-$ 、 $R^{14}OCON(R^{15})-$ 、 $R^{14}SO_2N(R^{15})-$ 、 $R^{14}-N(R^{16})SO_2N(R^{15})-$ または $R^{17}CONH-$ を表わす。ここで R^{14} は置換あるいは無置換のアルキル基（炭素数1~30、例えばメチル、エチル、イソプロピル、デシル、ヘキサデシル、 t -ブチル、シクロヘキシル、ベンジル）、置換あるいは無置換のアルケニル基（炭素数2~30、例えば1-ブテン、1-オクタデセン）、置換あるいは無置換のアルキニル基（炭素数2~30、例えばエチン、1-オクチン）、置換あるいは無置換のアリール基（炭素数6~30、例えばフェニル、ナフチル、3-ドデカンアミドフェニル、3-ヘキサデカンスルホンアミドフェニル、4-ドデシルオキシフェニル）、またはヘテロ環基（N、O、S、Seのヘテロ原子の少なくとも一つを含む5員ないし20員のもので、例えば4-ピリジル、2-フリル、ピロロ、2-チアゾリル、2-オキサゾリル、2-イミダゾリル、トリアゾリル、テトラゾリル、ベンゾトリアゾリル、モルホリル）を表わす。 R^{14} の有する置換基としては、アルキル基、アルール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルボン酸アミド基、スルホン酸アミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、スルホニル基、シアノ基、ハロゲン原子、アシル基、水酸基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基またはヘテロ環基などがあげられる。

【0014】 R^{15} および R^{16} は同じでも異なってもよく、水素原子または R^{14} で示されたものがあげられる。

【0015】 R^{16} として好ましくは水素原子である。

【0016】 R^{17} はカルボニル基に隣接する炭素原子にヘテロ原子が置換されていない炭素数2以上の置換あるいは無置換のアルキル基（好ましくは炭素数2~30、例えばエチル、ノニル、ペンタデシル、イソプロピル、

10 t -ブチル、1-ヘキシルノニル、3-(2, 5-ジ- t -ベンチルフェノキシ)プロピル、シクロヘキシル、ベンジル)、置換あるいは無置換のアルケニル基（炭素数2~30、例えばビニル、1-オクテニル、2-フェニルビニル）、置換あるいは無置換のアルキニル基（炭素数2~30、例えばエチン、フェニルエチン）置換または無置換のアリール基（炭素数6~30、例えばフェニル、ナフチル、3, 5-ビス(オクタデカンアミド)フェニル、2-ヘキサデカンスルホンアミドフェニル、4-ドデシルオキシフェニル)、またはヘテロ環基（N、O、S、Seのヘテロ原子の少なくとも一つを含む5員ないし20員のもので、例えば3-ピリジル、2-フリル、3-チアゾリル、ベンゾトリアゾリル、ベンズイミダゾリル）を表わす。

【0017】 R^{17} の有する置換基としては、 R^{14} の有する置換基として述べたものがあげられる。

【0018】式 (I) の有する R^{12} および R^{13} としては、水素原子またはハメットの置換基定数 σ が0. 3以下の置換基を表わし、それらの例としてはアルキル基（炭素数1~30、例えばメチル、エチル、イソプロピル、 t -ブチル、デシル、ヘキサデシル、シクロヘキシル、ベンジル、 t -オクチル）、アリール基（炭素数6~30、例えばフェニル、ナフチル）、アルコキシ基（炭素数1~30、例えばメトキシ、ヘキシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、2-ドデシルオキシ、ベンジルオキシ）、アリールオキシ基（炭素数6~30、例えばフェノキシ、ナフトキシ）、アルキルチオ基（炭素数1~30、例えばメチルチオ、ヘキシルチオ、ドデシルチオ、ベンジルチオ）、アリールチオ基（炭素数6~30、例えばフェニルチオ、ナフチルチオ、2-ブチルオキシ-5- t -オクチルフェニル）、アミド基（炭素数1~30、例えばアセトアミド、ブタンアミド、ヘキサデカンアミド、ベンズアミド）、スルホンアミド基（炭素数1~30、例えばメタンスルホンアミド、オクタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド）、ウレイド基（炭素数1~30、例えば3-メチルウレイド、3-ドデシルウレイド、3-フェニルウレイド）、ウレタン基（炭素数2~30、例えばメトキシカルボニルアミノ、デシルオキシカルボニルアミノ、フェノキシカルボニルアミノ）、スルファモイルアミノ基（炭素数30以下、例えば3-メチルスル

7

ファモイルアミノ、3-フェニルスルファモイルアミノ)、ハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素)、ヒドロキシ基または-(B)、-Xがあげられる。

【0019】 R^{12} および R^{13} は置換基を有してもよく、それらの置換基の例としては、 R^{14} の有する置換基として述べたものがあげられる。

【0020】次に式(II)について詳細に説明する。

【0021】式(II)の Q^1 は、少なくとも1個のヘテロ原子を含む2価の基であり、それらの例としては、アミド結合、二価のアミノ基、エーテル結合、チオエーテ*10

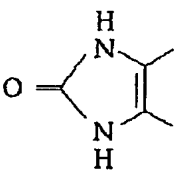
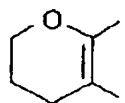
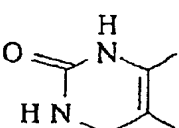
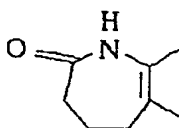
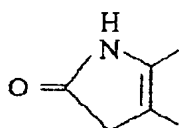
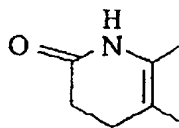
8

*ル結合、イミノ結合、スルホニル結合、カルボニル基、アルキレン基、アルケニレン基が挙げられ、これらのうちの複数を組み合せた基でもよく、これらは更に置換基を有していてもよい。ただし、 Q^1 にエーテル結合を含む場合は、5員環であることはない。

【0022】 Q^1 で完成されるヘテロ環の例としては以下のものがあげられる。

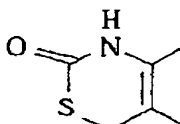
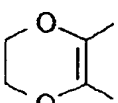
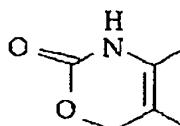
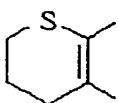
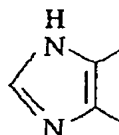
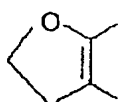
【0023】

【化5】



【0024】

【化6】



R^{21} はハイドロキノン母核に置換可能な基であるが、具体的には一般式(I)の R^{13} で述べた基の他に、置換、無置換のアシル基(好ましくは炭素数1~30であり、

例としてはアセチル、オクタノイル、ベンゾイル、クロロアセチル、3-カルボキシプロピオニル、オクタデカノイル)、置換、無置換のアルコキシカルボニル基(好

ましくは炭素数2~30であり、例としてはメトキシカルボニル、オクチルカルボニル、フェノキシカルボニル、オクタデシロキシカルボニル、メトキシエトキシカルボニル)、置換、無置換のカルバモイル基(好ましくは炭素数1~30であり、例としては、カルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-ヘキサデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-ジ-tert-ベンチルフェノキシ)プロピル}、N-フェニルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシブチル)、ピロリジノカルボニル)、置換、無置換のスルファモイル基(好ましくは炭素数0~30であり、例としてはスルファモイル、ジブチルスルファモイル)、置換、無置換のスルホニル基(好ましくは炭素数1~30であり、メタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、p-ドデシルベンゼンスルホニル)またはヘテロ環基(N, O, S, Seの少なくとも一つを含む5員ないし20員のもので、例えば5-テトラゾリル、2-ベンズオキサゾリル、2-チアゾリル、2-イミダゾリル、2-ピリジン、モルホリノ)があげられる。

【0025】式(I)および(II)におけるA、A'、BおよびXについて詳細に説明する。

【0026】式(I)および(II)においてAおよびA'がアルカリにより除去されうる基(以下、プレカーサー基という)を表わすとき、好ましくはアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミドイル基、オギザリル基、スルホニル基の加水分解されうる基、米国特許第4,009,029号に記載の逆マイケル反応を利用した型のプレカーサー基、米国特許第4,310,612号に記載の環開裂反応の後発生したアニオンを分子内求核基として利用する型のプレカーサー基、米国特許第3,674,478号、同3,932,480号もしくは同3,993,661号に記載のアニオンが共役系を介して電子移動しそれにより開裂反応を起こさせるプレカーサー基、米国特許第4,335,200号に記載の環開裂後反応したアニオンの電子移動により開裂反応を起こさせるプレカーサー基または米国特許第4,363,865号、同4,410,618号に記載のイミドメチル基を利用したプレカーサー基が挙げられる。

【0027】式(I)および(II)においてBで表わされる基は、ヒドロキノン母核が現像時に現像主薬酸化体により酸化されたキノン体となった後、-(B)-Xを放出し、さらにその後Xを放出しうる2価の基を表わし、タイミング調節機能を有していてもよく、また、もう一分子の現像主薬酸化体と反応してXを放出するカプラーとなる基、あるいは酸化還元基であってもよい。ここでkが0の場合は、Xが直接、ヒドロキノン母核

に結合している場合を意味し、kが2以上の場合には、同じあるいは異なるBの2つ以上の組合せを表わす。

【0028】Bがタイミング調節機能を有する基である場合、例えば米国特許第4,248,962号、同第4,409,323号、英国特許第2,096,783号、米国特許第4,146,396号、特開昭第51-146,828号、特開昭第57-56,837号に記載されているものがあげられる。Timeとしては、これらに記載されているものから選ばれる二つ以上の組合せでもよい。

【0029】タイミング調節基の好ましい例としては、以下のものがあげられる。

【0030】(1)ヘミアセタールの開裂反応を利用する基：例えば、米国特許第4,146,396号、特開昭60-249148号及び同60-249149号に記載がある。

【0031】(2)分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こさせる基：例えば米国特許第4,248,962号に記載のあるタイミング基が挙げられる。

【0032】(3)共役系に沿った電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせる基：例えば米国特許第4,409,323号または同4,421,845号に記載がある。

【0033】(4)エステル加水分解による開裂反応を利用する基：例えば西独公開特許第2,626,315号に記載のある連結基である。

【0034】(5)イミノケタールの開裂反応を利用する基：例えば米国特許第4,546,073号に記載のある連結基である。

【0035】Bで表わされる基が、カプラーあるいは酸化還元基である例としては、以下のものが挙げられる。

【0036】カプラーとしては、例えばフェノール型カプラーの場合では、水酸基の水素原子を除いた酸素原子においてヒドロキノン母核と結合しているものである。また、5-ピラゾロン型カプラーの場合には、5-ヒドロキシピラゾールに互変異性した型のヒドロキシ基より水素原子を除いた酸素原子においてヒドロキノン核と結合しているものである。

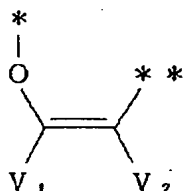
【0037】これらは各々ヒドロキノン核より離脱して初めてカプラーとして機能し、現像薬酸化体と反応して、それらのカップリング位に結合したXを放出する。

【0038】Bがカプラーである場合の好ましい例としては、下記式(C-1)ないし(C-4)があげられる。

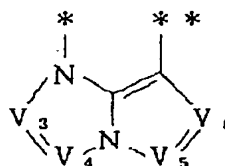
【0039】

【化7】

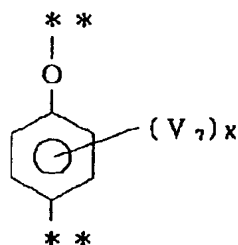
11
式 (C-1)



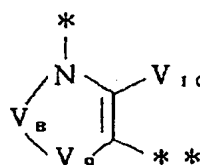
12
式 (C-2)



式 (C-3)



式 (C-4)



式中、 V_1 および V_2 は置換基を表わし、 V_3 、 V_4 、 V_5 および V_6 は窒素原子または置換もしくは無置換のメチン基を表わし、 V_7 は置換基を表わし、 x は0ないし4の整数を表わし、 x が複数のとき V_7 は同じものまたは異なるものを表わし、2つの V_7 が連結して環状構造を形成してもよい。 V_8 は $-CO-$ 基、 $-SO_2-$ 基、酸素原子または置換イミノ基を表わし、 V_9 は $-V$ 30
 $-N-C=C-$ とともに5員ないし8員環を構成するための非金属原子群を表わし、 V_{10} は水素原子または置換基を表わす。ここで*がハイドロキノン核へ、また*
 *がXへ結合することを意味する。

【0040】式 (I) および (II) においてBで表わされる基が酸化還元基である場合、好ましくは下記式 (R-1) で表わされる。

【0041】式 (R-1)

【0042】

【化8】

式 (R-1)



式中、P および Q はそれぞれ独立に酸素原子または置換もしくは無置換のイミノ基を表わし、 n 個のXおよびYの少なくとも1個は $-X$ を置換基として有するメチン基を表わし、その他のXおよびYは置換もしくは無置換のメチン基または窒素原子を表わし、 n は1ないし3の整数を表わし (n 個のX、 n 個のYは同じものもしくは異なるものを表わす)、Aは水素原子またはアルカリにより除去されうる基を表わし、式 (I) におけるAと同じ意味を持つ。ここでP、X、Y、QおよびAのいずれか2つの置換基が2価基となって連結し環状構造を形成する場合も包含される。例えば ($X=Y$) がベンゼン環、ピリジン環などを形成する場合である。

【0043】式 (R-1) で表わされる基において特に好ましい基は下記式 (R-2) または (R-3) で表わされるのである。

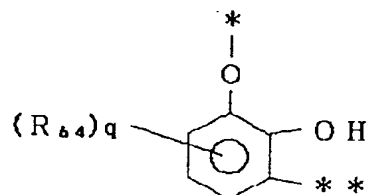
【0044】

40 【化9】

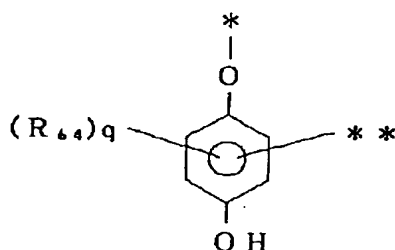
13

式 (R-2)

14



式 (R-3)



式中、*印はハイドロキノン母核と結合する位置を表わし、**印はXと結合する位置を表わす。

【0045】R₆₄は置換基を表わし、qは0、1ないし3の整数を表わす。qが2以上のとき2つ以上のR₆₄は同じでも異なってもよく、また2つのR₆₄が隣接する炭素上の置換基であるときにはそれぞれ2価基となって連結し環上構造を表わす場合も包含する。

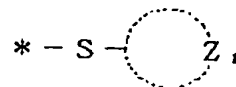
【0046】R₆₄としては式(II)のR²¹で述べたものがあげられる。

【0047】Xは現像抑制剤残基を意味する。Xは好ましい例としては、式(X-1)で示されるヘテロ環に結合するメルカプト基を有する化合物、あるいは式(X-2)で示されるイミノ銀生成可能なヘテロ環化合物があげられる。

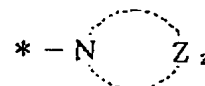
【0048】

【化10】

式 (X-1)



式 (X-2)



式中、Z₁は単環もしくは縮合環のヘテロ環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、Z₂はNとともに単環もしくは縮合環のヘテロ環を形成するに必要な非金属原子群を表わす。これらのヘテロ環は置換基を有してもよく、*はBに結合する位置を表わす。Z₁及びZ₂で形成されるヘテロ環として更に好ましくは、ヘテロ原子として、窒素、酸素、硫黄、セレンのうち少なくとも一種を含有する5員ないし8員のヘテロ環であり、最も好ましくは5員または6員のヘテロ環である。

【0049】Z₁で示されるヘテロ環の例としては、例えばアゾール類(テトラゾール、1, 2, 4-トリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 3, 4-チアジアゾール、1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 3-チアゾール、1, 3-オキサゾール、イミダゾール、ベン

ゾチアゾール、ベンズオキサゾール、ベンズイミダゾール、ピロール、ピラゾール、インダゾール)、アザインデン類(テトラザインデン、ペンタザインデン、トリアザインデン)、アジン類(ピリミジン、トリアジン、ピラジン、ピリダジン)があげられる。

【0050】Z₂で示されるヘテロ環の例としては、例えばトリアゾール類(1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1, 2, 3-トリアゾール)、インダゾール、ベンズイミダゾール、アザインデン類(テトラザインデン、ペンタザインデン)、テトラゾールがあげられる。

【0051】式(X-1)及び(X-2)で表わされる現像抑制剤の有する好ましい置換基としては以下のものがあげられる。

【0052】すなわち、R₇₇基、R₇₈O-基、R₇₇S-基、R₇₇OCO-基、R₇₇OSO₂-基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、R₇₇SO₂-基、R₇₈CO-基、R₇₇COO-基、R₇₇SO₂N(R₇₈)-基、R₇₈N(R₇₉)SO₂-基、R₇₈N(R₇₉)CO-基、R₇₇C(R₇₈)=N-基、R₇₇N(R₇₈)-基、R₇₈CON(R₇₉)-基、R₇₇OCON(R₇₈)-基、R₇₈N(R₇₉)CON(R₈₀)-基、またはR₇₇SO₂O-基が挙げられる。ここでR₇₇は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、R₇₈、R₇₉およびR₈₀は脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表わす。一分子中にR₇₇、R₇₈、R₇₉およびR₈₀が2個以上あるときこれらが連結して環(例えばベンゼン環)を形成してもよい。

【0053】式(X-1)で示される化合物の例としては、例えば置換あるいは無置換のメルカプトアゾール類(例えば1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-プロピル-5-メルカプトテトラゾール、1-ブチル-5-メルカプトテトラゾール、2-メチルチオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-メチル-4-フェニル-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1-(4-エチルカルバモイルフェニル)-2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-フェニル-5-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール、1-{3-(3-メチルウレイド)フェニル}-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-ニトロフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-(2-エチルヘキサノイルアミノ)-2-メルカプトベンズイミダゾール)、置換あるいは無置換のメルカプトアザインデン類(例えば、6-メチル-4-メルカプト-1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン、4, 6-ジメチル-2-メルカプト-1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン)置換あるいは無置換のメルカプトピリミジン類(例えば2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジ

ン)がある。

【0054】イミノ銀を形成可能なヘテロ環化合物としては、例えば置換あるいは無置換のトルアゾール類(例えば1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-プロモベンゾトリアゾール、5-n-ブチルベンゾトリアゾール、5, 6-ジメチルベンゾトリアゾール)、置換あるいは無置換のインダゾール類(例えばインダゾール、5-ニトロインダゾール、3-ニトロインダゾール、3-クロロ-5-ニトロインダゾール)、置換あるいは無置換のベンズイミダゾール類(例えば5-ニトロベンズイミダゾール、5, 6-ジクロロベンズイミダゾール)があげられる。

【0055】またXは式(I)および(II)のBから離脱して、いったん現像抑制性を有する化合物となった後、更にそれが現像液成分とある種の化学反応をおこして実質的に現像抑制性を有しないか、あるいは著しく減少した化合物に変化するものであってもよい。このような化学反応を受ける官能基としては、例えばエステル基、カルボニル基、イミノ基、インモニウム基、マイケル付加受容基、あるいはイミド基があげられる。

【0056】このような失活型現像抑制剤の例としては、例えば米国特許第4, 477, 563号、特開昭60-218644、同60-221750号、同60-233650号、または同61-11743号に記載のある現像抑制剤残基が挙げられる。

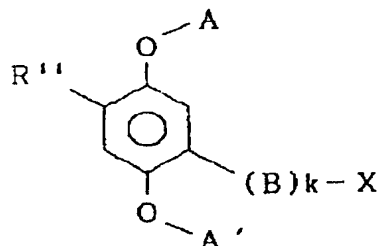
【0057】これらのうちでも、特にエステル基を有するものが好ましい。具体的には、例えば1(3-フェノキシカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-フェノキシカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(3-マレインイミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-フェノキシカルボニルベンゾトリアゾール、5-(4-シアノフェノキシカルボニル)ベンゾトリアゾール、2-フェノキシカルボニルメチルチオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、5-ニトロ-3-フェノキシカルボニルイミダゾール、5-(2, 3-ジクロロプロピルオキシカルボニル)ベンゾトリアゾール、1-(4-ベンゾイルオキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-(2-メタンスルホニルエトキシカルボニル)-2-メルカプトベンゾチアゾール、5-シナモイルアミノベンゾトリアゾール、1-(3-ビニルカルボニルフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、5-スクシンイミドメチルベンゾトリアゾール、2-{4-スクシンイミドフェニル}-5-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール、6-フェノキシカルボニル-2-メルカプトベンズオキサゾール、2-(1-メトキシカルボニルエチルチオ)-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2-プトキシカルボニルメトキシカルボニルメチルチオ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジ

17

アゾール、2-(N-ヘキシルカルバモイルメトキシカルボニルメチルチオ)-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、5-プトキシカルボニルメトキシカルボニルベンゾトリアゾールがあげられる。

【0058】Xとして好ましくは、メルカプトアゾール類及びベンゾトリアゾール類である。メルカプトアゾールとしてはメルカプトテトラゾール類及び5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール類及び5-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール類が更に好ましい。 *

式 (I A)



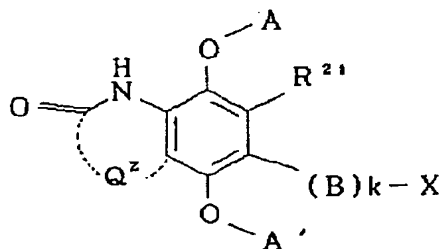
式 (I A) において R¹¹、B、X、A、A' および k は式 (I) のそれらと同じ意味を持つ。

【0064】式 (I A) において好ましい R¹¹ は R¹⁴-N (R¹⁵) CON (R¹⁵)- および R¹⁴ O CON (R¹⁵)- であり、R¹⁴、R¹⁵ および R¹⁶ は前述と同じ意味を持つ。また式 (I A) において好ましい k は 0 または 1 である。

【0065】式 (I および式 (II) において A および A' は好ましくは水素原子である。

【0066】次に (II) において、Q¹ は好ましくは -N (R²⁸)-CO-Q²- で表わされ、Q² の例としては二価のアミノ基、エーテル結合、チオエーテル結合、アルキレン基、エチレン結合、イミノ結合、スルホニル※30

式 (II A)



式 (II A) において、Q² は前述と同じ意味を持ち、R²¹、A、A'、B、X および k は式 (II) と同義である。

【0072】式 (I A) の R¹¹ が R¹⁷ CONH- であるとき、以下に示す式 (I B) および (I C) である場合

18

* 【0059】Xとして最も好ましくは5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール類である。

【0060】式 (I) および式 (II) において、k は好ましくは 0、1 または 2 である。

【0061】式 (I) で示される化合物の中で、好ましい化合物は式 (I A) で示される化合物である。

【0062】式 (I A)

【0063】

【化11】

※基、カルボニル基、アリーレン基、二価のヘテロ環基、これらの複数の組み合せた基が挙げられる。

20 【0067】R²⁸ は水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基であり、置換基を有してもよい。R²⁸ として好ましくは水素原子である。

【0068】R²¹ としては、水素原子またはハメットの置換基定数 σ_p で 0 以上の置換基が好ましい。

【0069】Q¹ を含むヘテロ環の環員数としては 5 ないし 7 員環が好ましく、その中でも下記式 (II A) で示される化合物がさらに好ましい。

【0070】式 (II A)

【0071】

【化12】

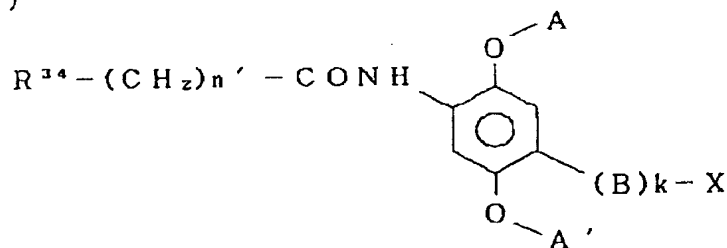
40 が好ましい。

【0073】式 (I B)

【0074】

【化13】

19
式 (I B)



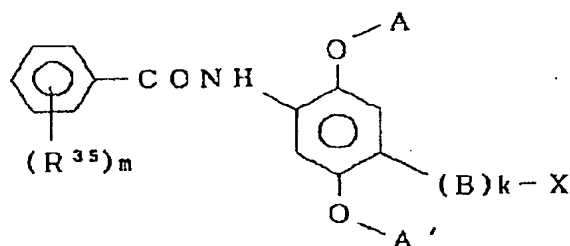
20

式 (I C)
[0075]

* [化14]

*10

式 (I C)



式中、 R^{34} 、 R^{35} に置換基を表わし、 n' は2以上の整数、 m は1ないし5の整数を表わし、 m が2以上の時、 R^{35} はそれぞれ同じであっても異なってもよい。 A 、 A' 、 B 、 X および k は式 (I) のそれと同義である。

【0076】 R^{34} および R^{35} としては、例えば式 (I) の R^{14} の有する置換基として述べたものがあげられる。またこれらの置換基はさらに置換されていてもよい。式 (I B) において、好ましくは R^{34} は炭素数5ないし30の置換環であり、 n' として好ましくは2ないし5である。式 (I C) において、 R^{35} の炭素数は5ないし30であることが好ましい。

※【0077】式 (I) および (II) で表される化合物は 20 任意の乳剤層、及び/または感光性層のどちらに添加しても良い。また両方に添加しても良い。添加量としては好ましくは0.001~0.2mmol/m²、より好ましくは0.01~0.1mmol/m²範囲である。

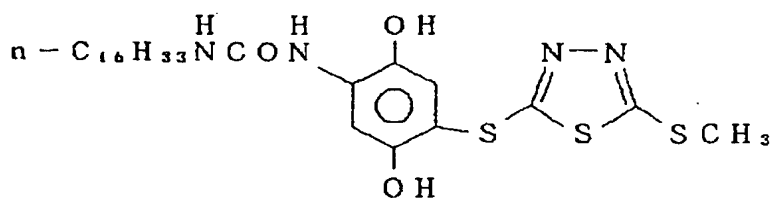
【0078】本発明の内容をより具体的に並べるために、以下に式 (I) および (II) で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明で用いる化合物はこれらに限定されるわけではない。

【0079】

【化15】

※30

I - (1)

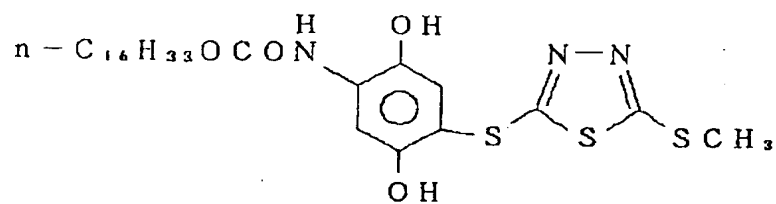


【0080】

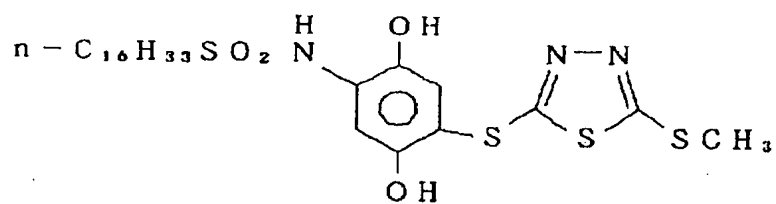
【化16】

21
I - (2)

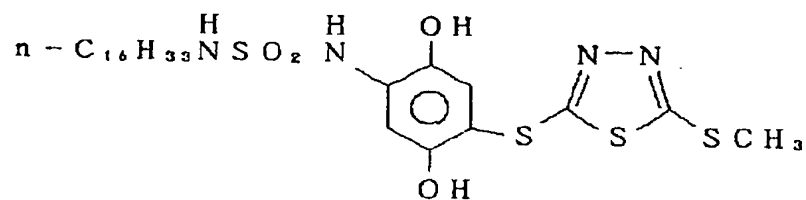
22



I - (3)



I - (4)

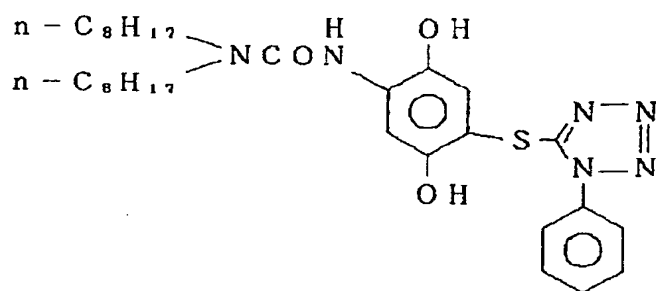


[0081]

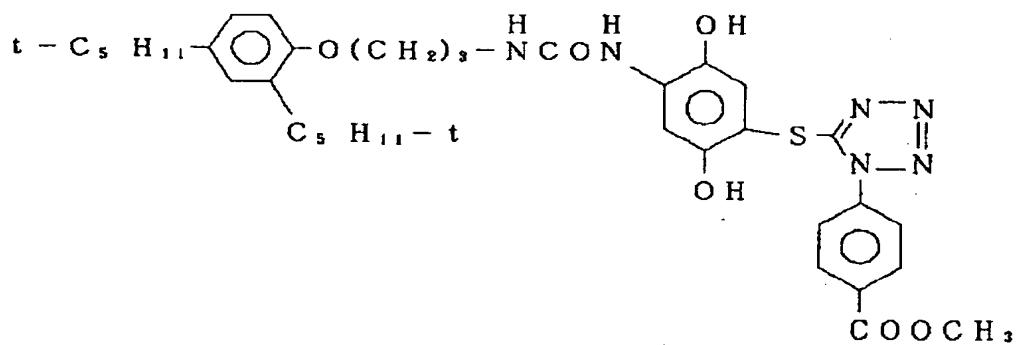
30 [化17]

23
I - (5)

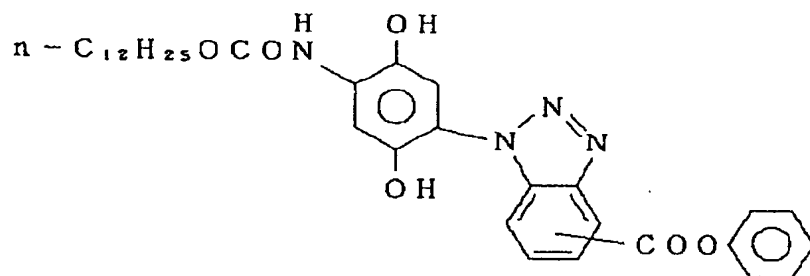
24



I - (6)



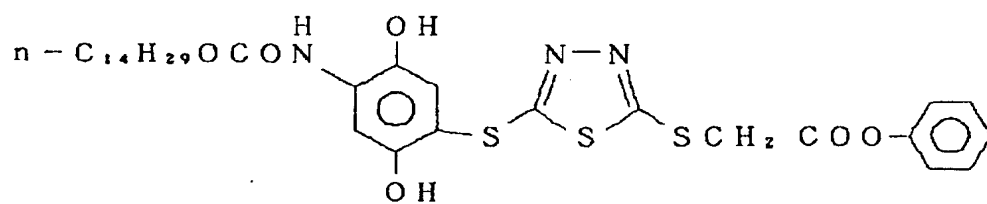
I - (7)



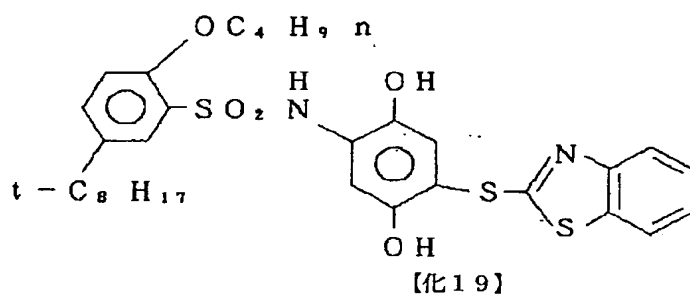
[0082]

【化18】

I - (8)



I - (9)

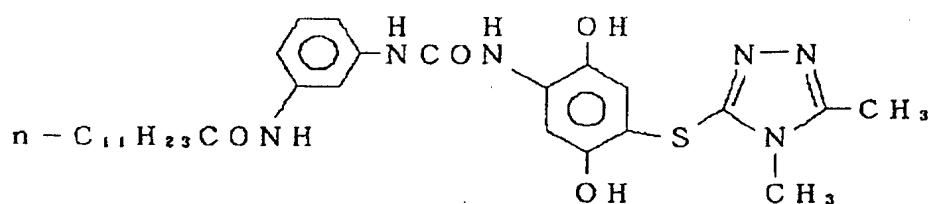


【0083】

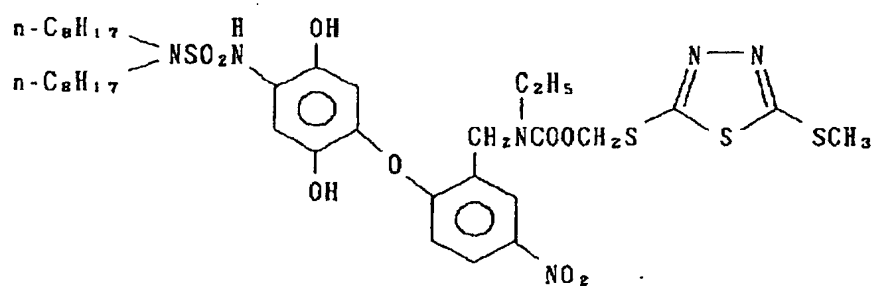
【化19】

I - (10)

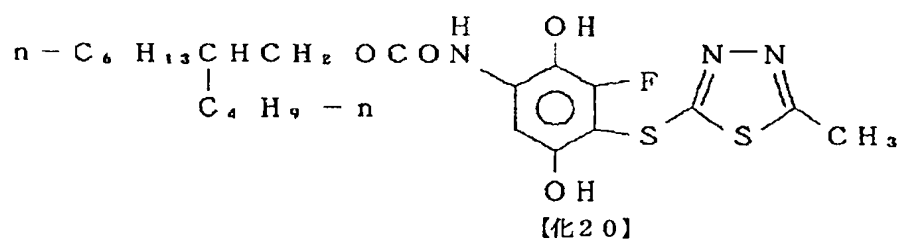
28



I - (11)

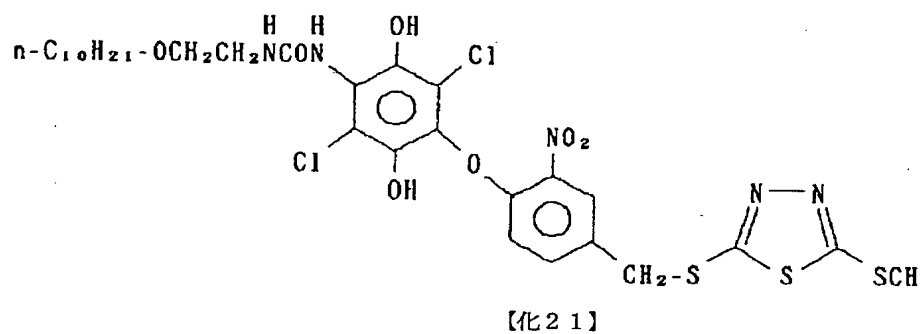


I - (12)



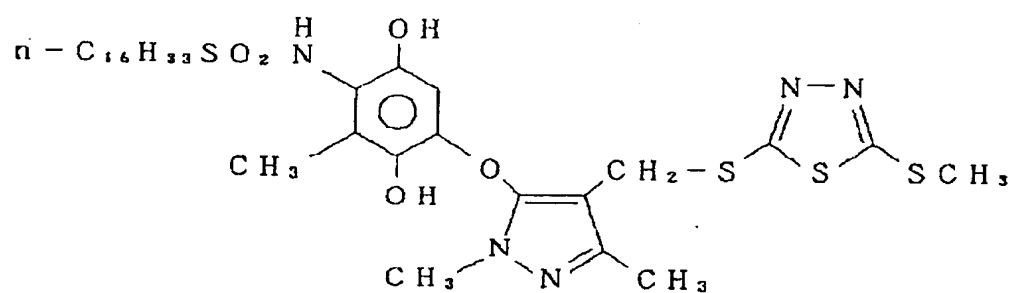
【0084】

I - (13)

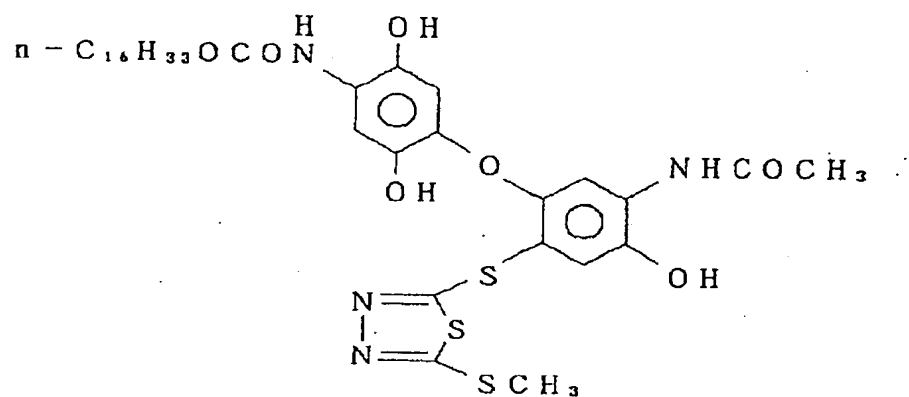


【0085】

29
I - (14)



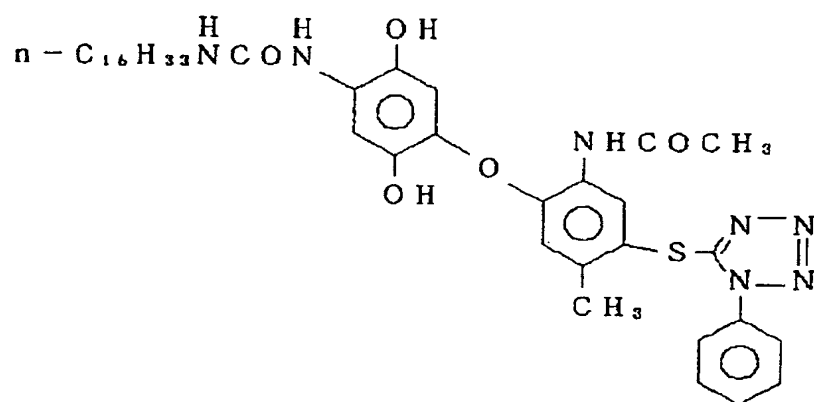
I - (15)



[0086]

[化22]

I - (16)



[0087]

[化23]

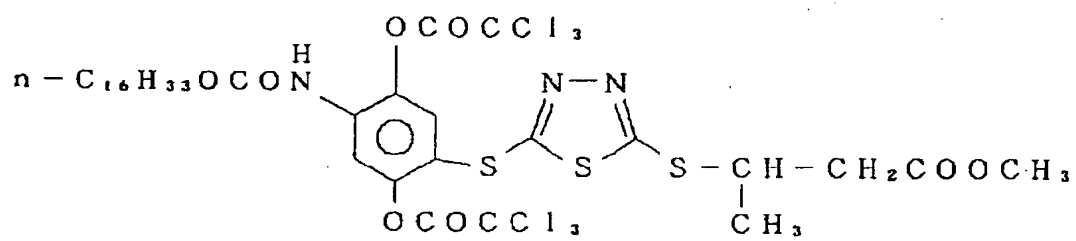
(17)

特開平5-27380

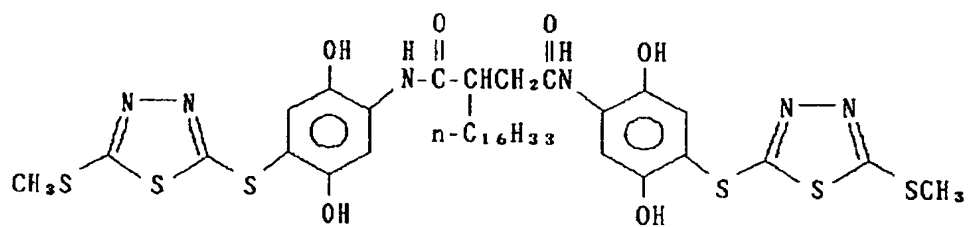
31

32

I - (17)



I - (18)



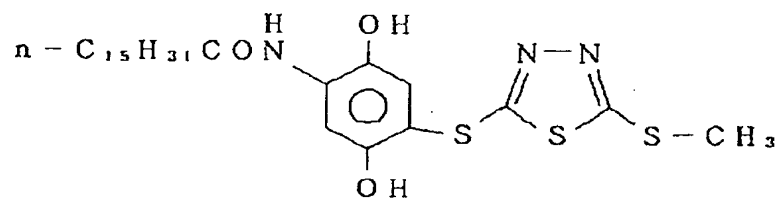
【0088】

【化24】

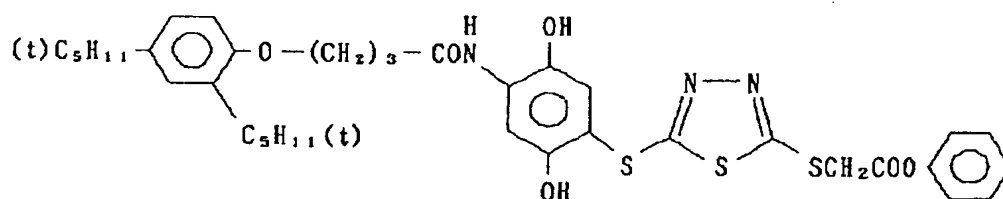
33

34

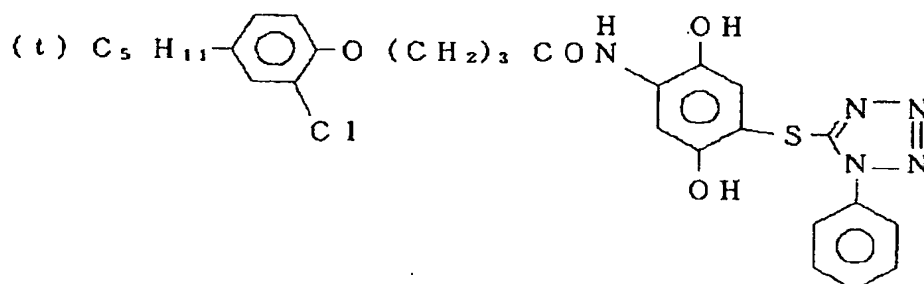
I - (19)



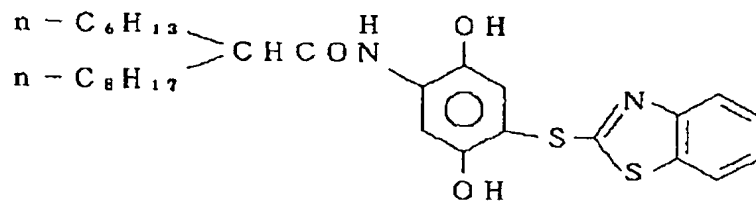
I - (20)



I - (21)



I - (22)

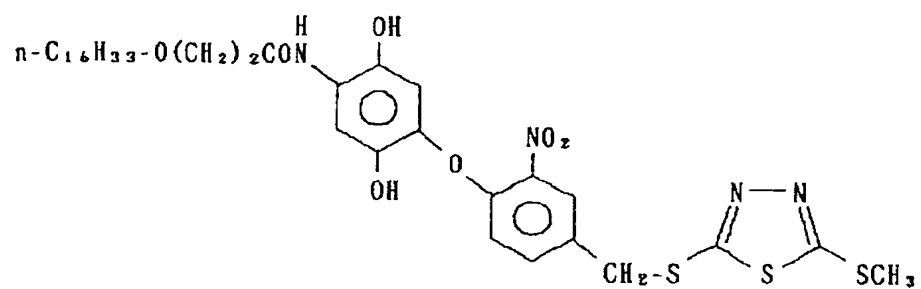


[0089]

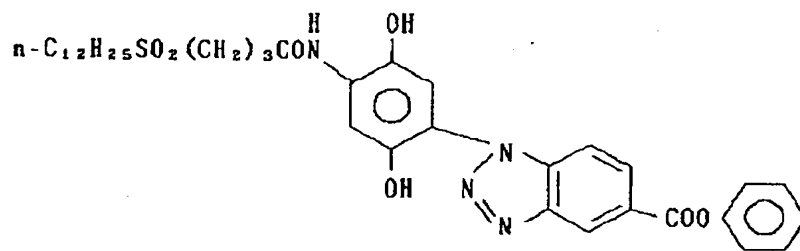
[化25]

35
I - (23)

36



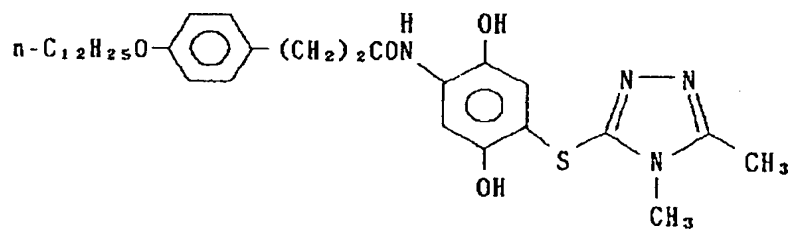
I - (24)



[0090]

【化26】

I - (25)



[0091]

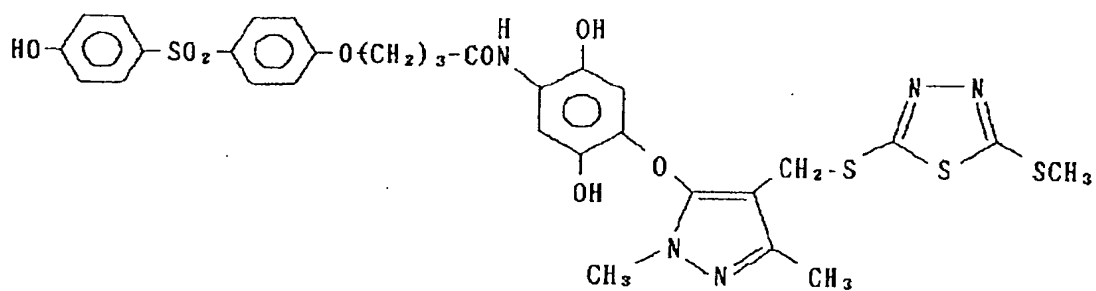
【化27】

(20)

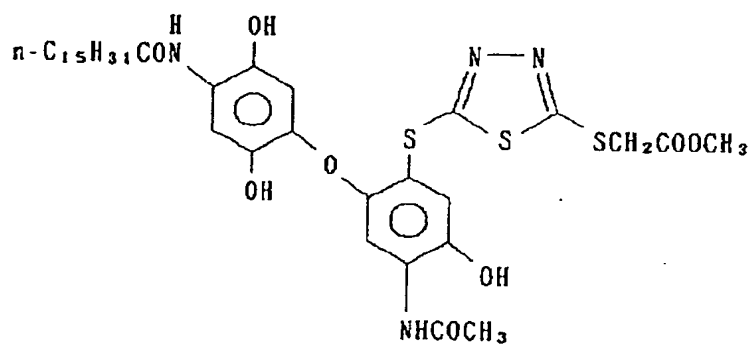
特開平5-27380

I - (26)

38



I - (27)

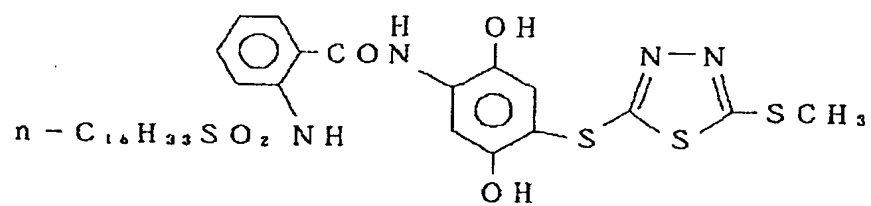


[0092]

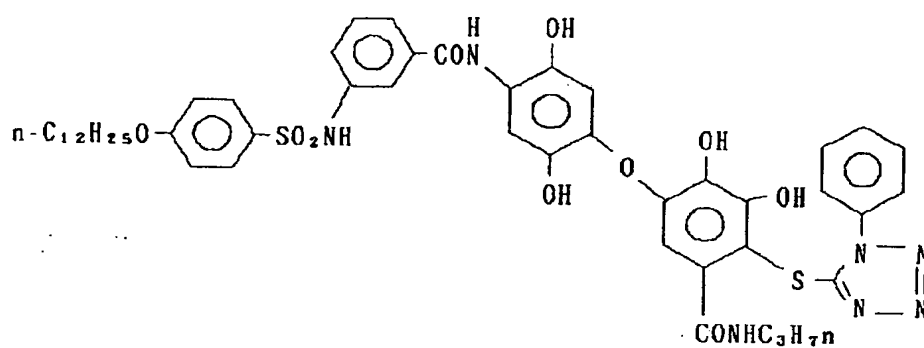
[化28]

39
I - (28)

40



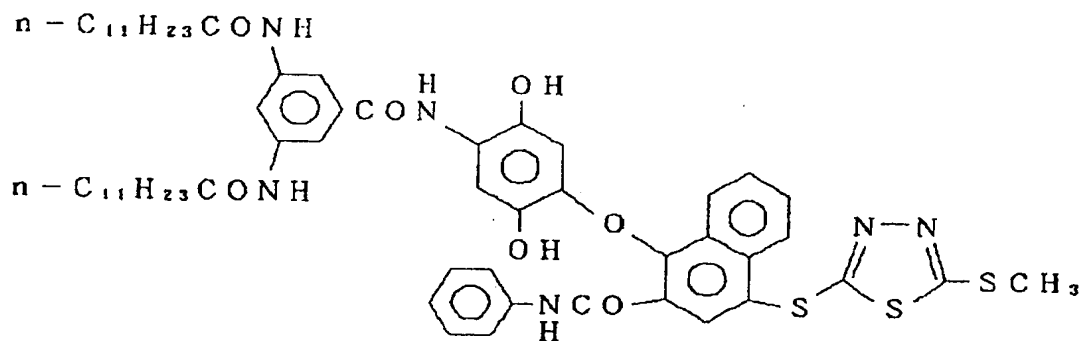
I - (29)



[0093]

[化29]

I - (30)

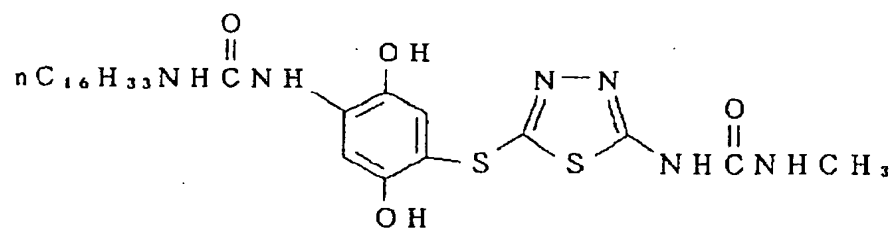


[0094]

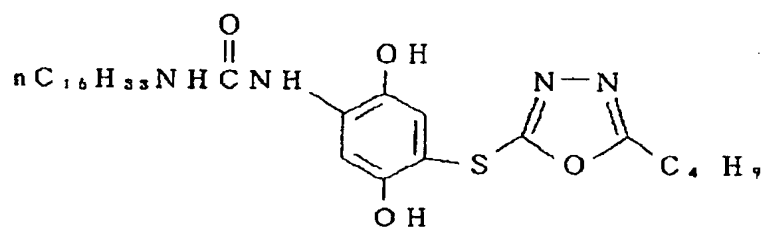
[化30]

41
I - (31)

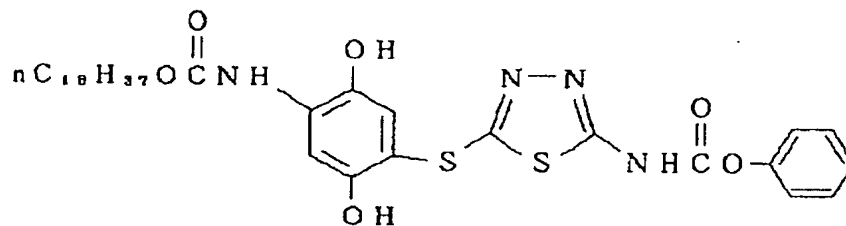
42



I - (32)



I - (33)

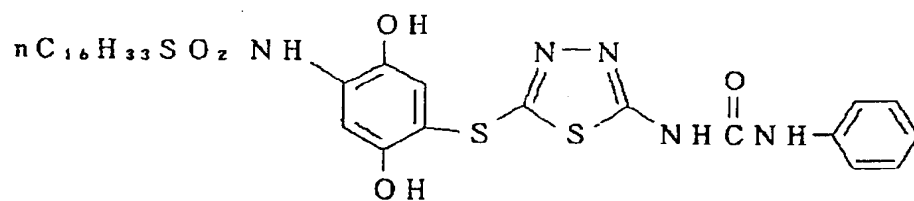


[0095]

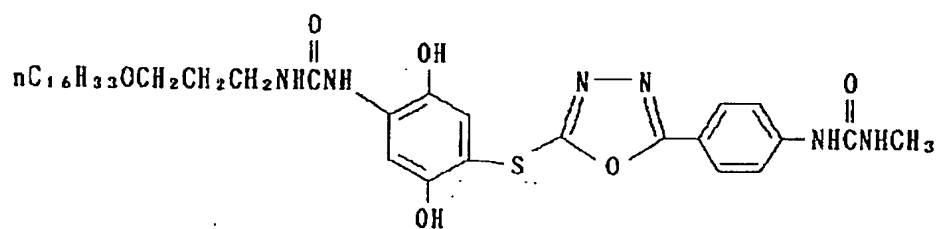
[化31]

43
I - (34)

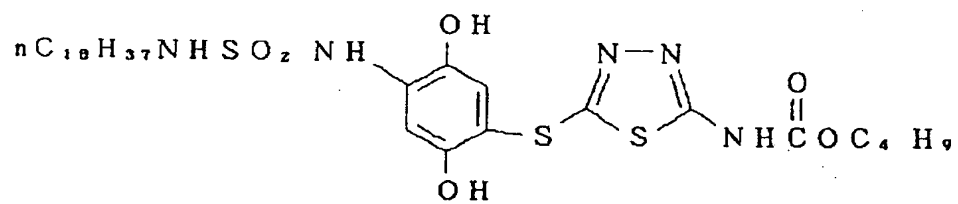
44



I - (35)



I - (36)

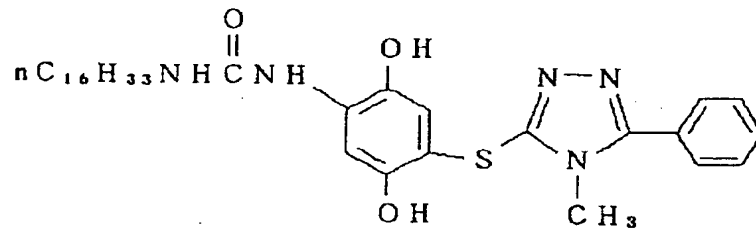


[0096]

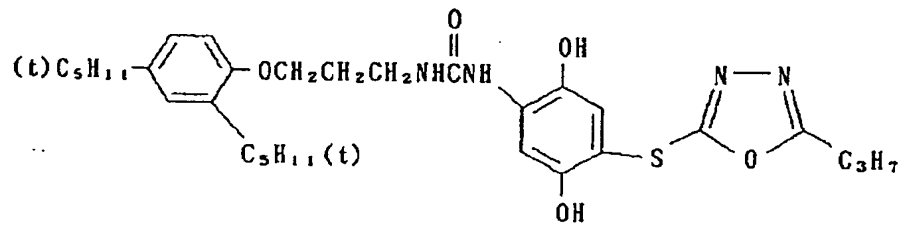
【化32】

45
I - (37)

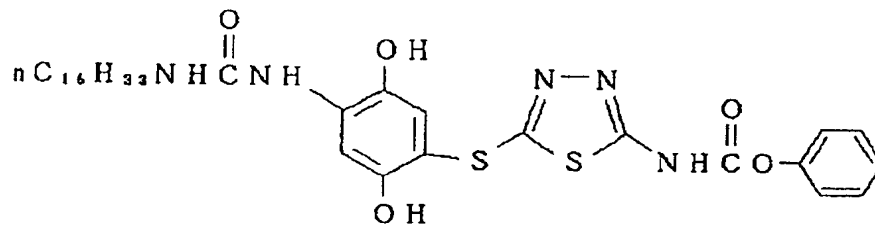
46



I - (38)



I - (39)

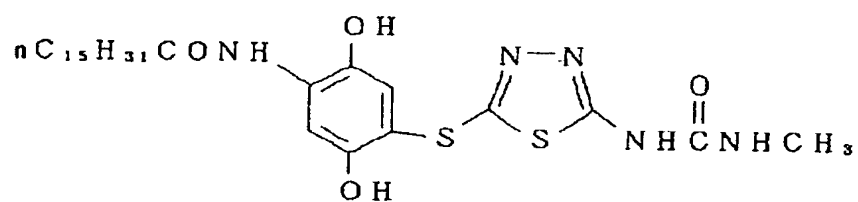


[0097]

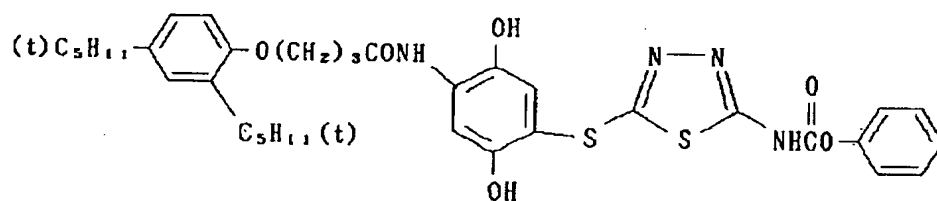
【化33】

47
I - (40)

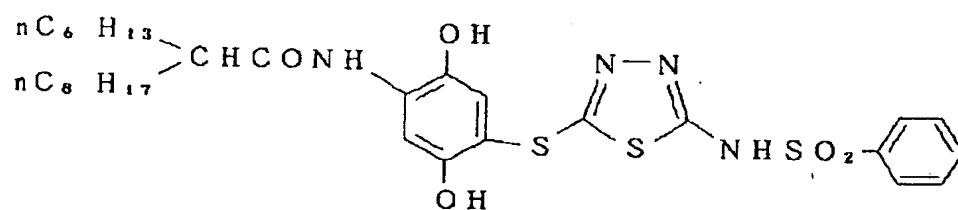
48



I - (41)



I - (42)

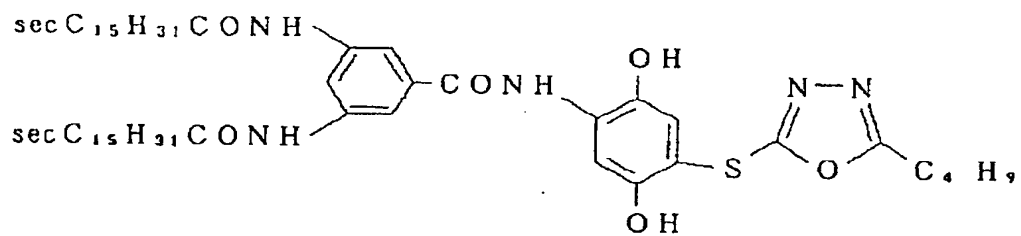


[0098]

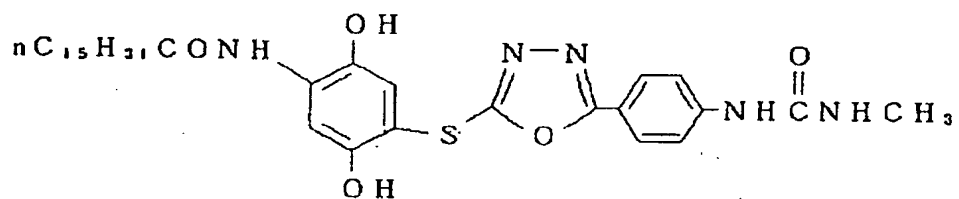
[化34]

⁴⁹
I - (43)

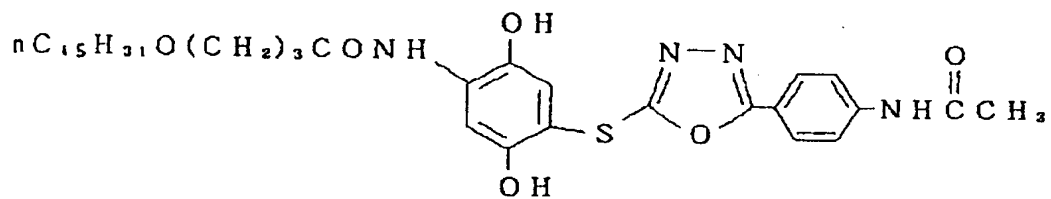
50



I - (44)



I - (45)



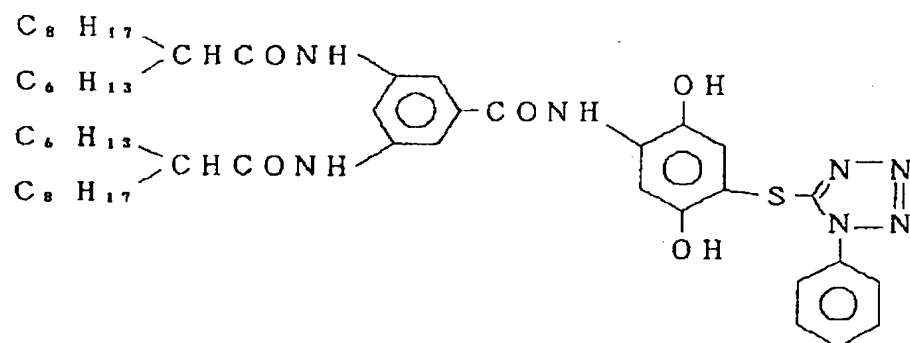
[0099]

[化35]

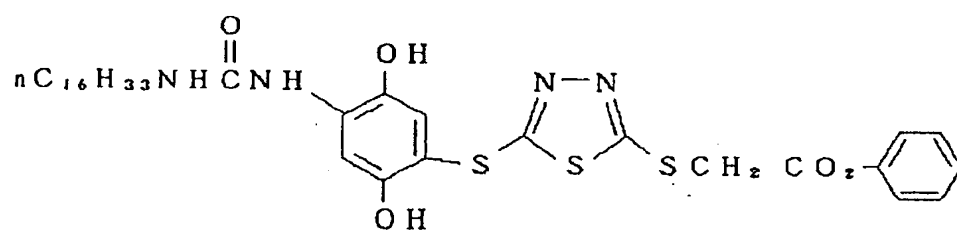
51

52

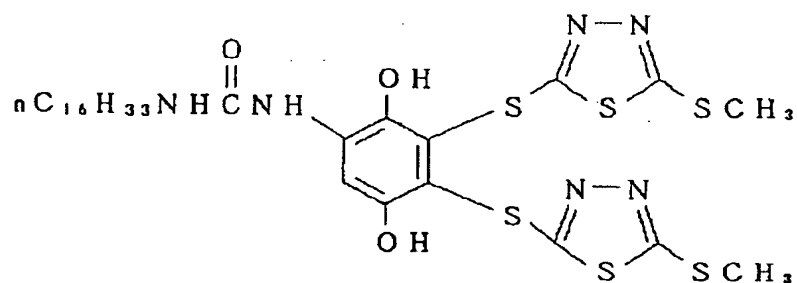
I - (46)



I - (47)



I - (48)



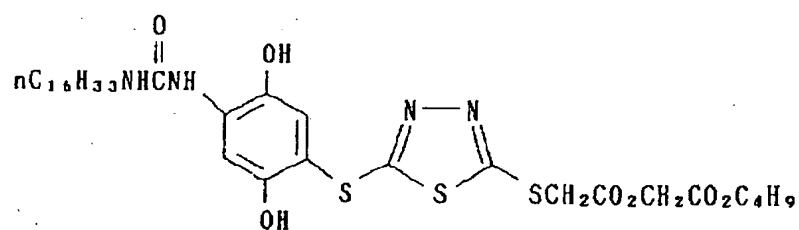
【0100】

40 【化36】

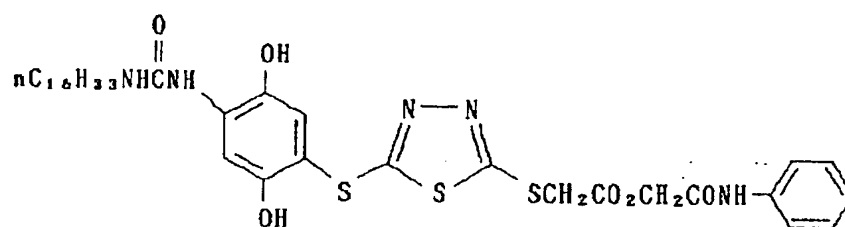
53

54

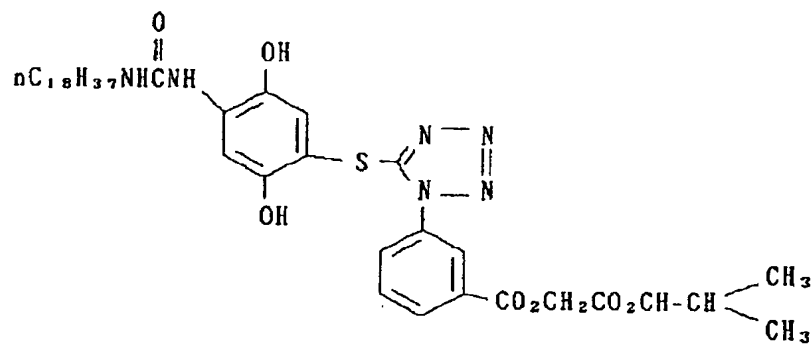
I - (49)



I - (50)



I - (51)



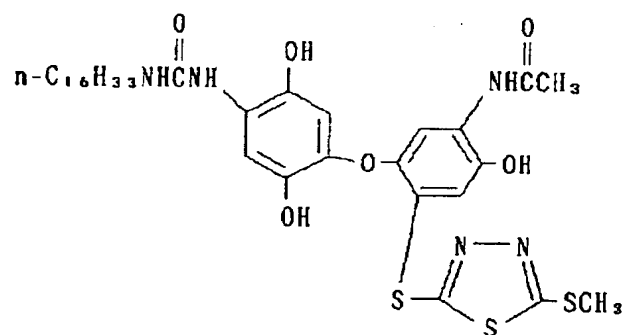
【0101】

40 【化37】

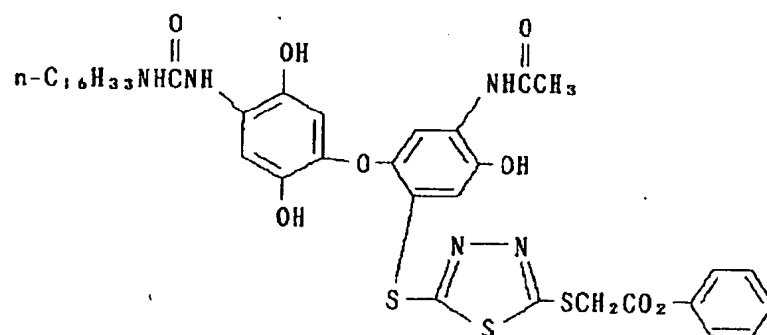
55

I - (52)

56



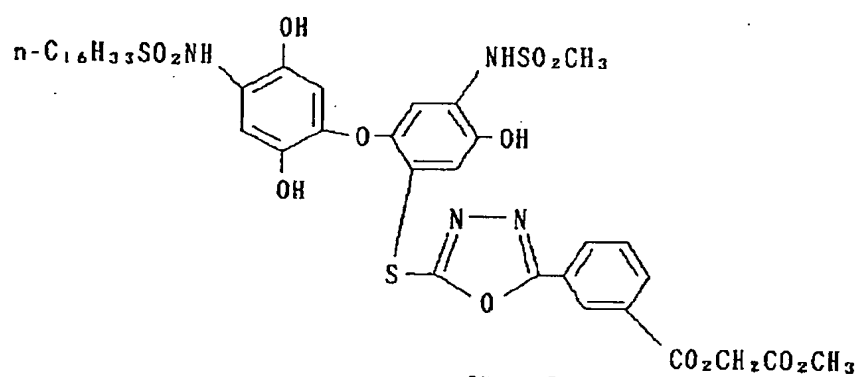
I - (53)



【0102】

【化38】

I - (54)

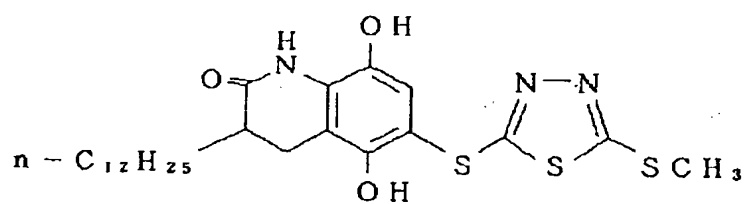


【0103】

【化39】

57
II - (1)

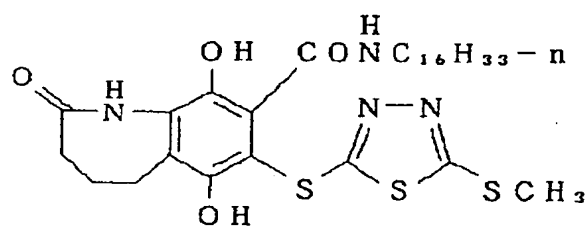
58



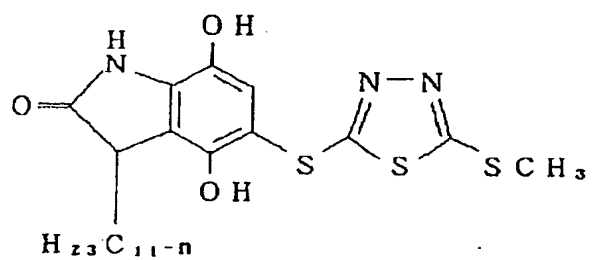
[0104]

10 [化40]

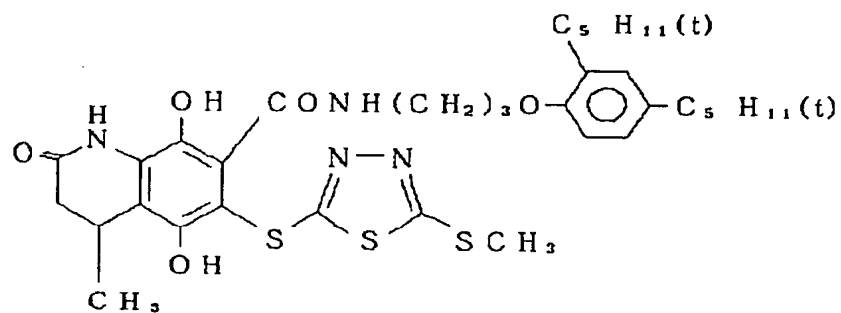
II - (2)



II - (3)



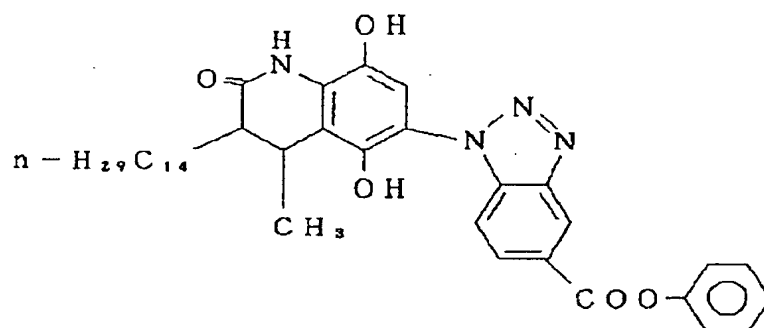
II - (4)



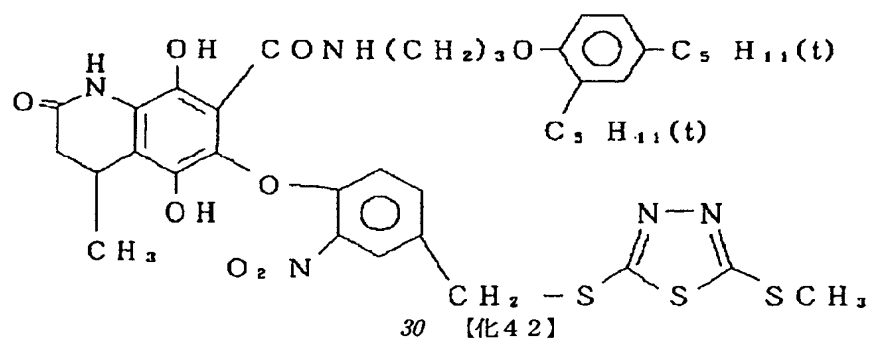
【0105】

【化41】

II - (5)



II - (6)



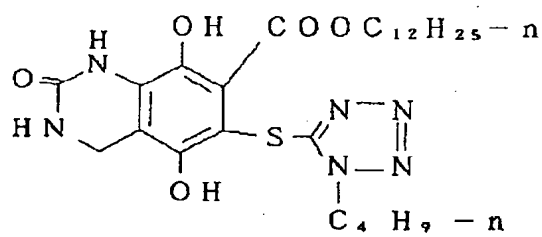
【0106】

30 【化42】

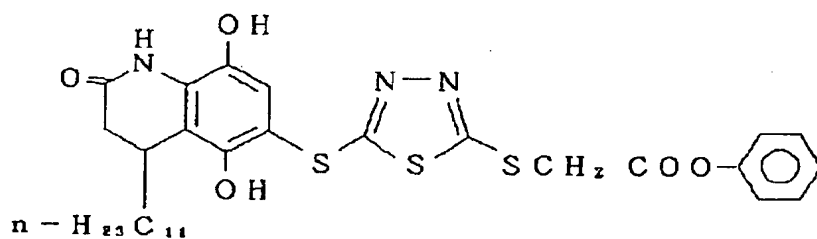
II - (7)

61

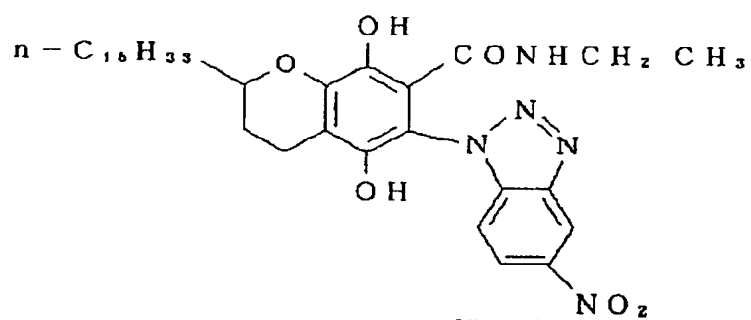
62



II - (8)



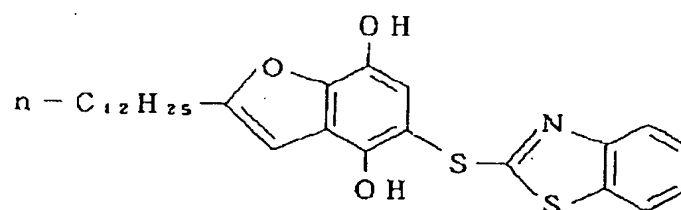
II - (9)



【0107】

40 【化43】

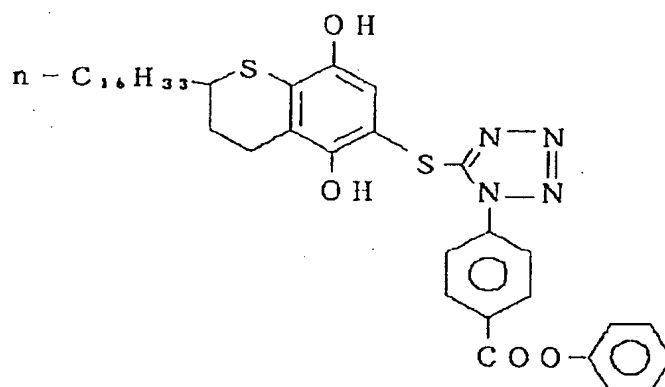
64

Cc1c(C)n(C)c(C)c1Oc2c(O)c(O)c3c2c(=O)[nH]c3=OC(=O)NCCc4ccc(C)cc4SC5=NC=NC=C5SCCCCCCCCCCCCCCCCCc1nc2c(O)c(O)c(Oc3ccc4c(c3)ccc5c4CCSC6=NC(=S)N(C)S6)cc2n1C(=O)NCCCC

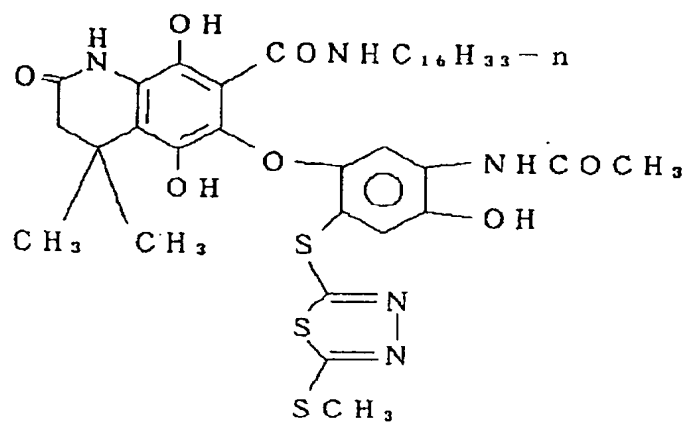
40 【化44】

65
II - (13)

66



II - (14)

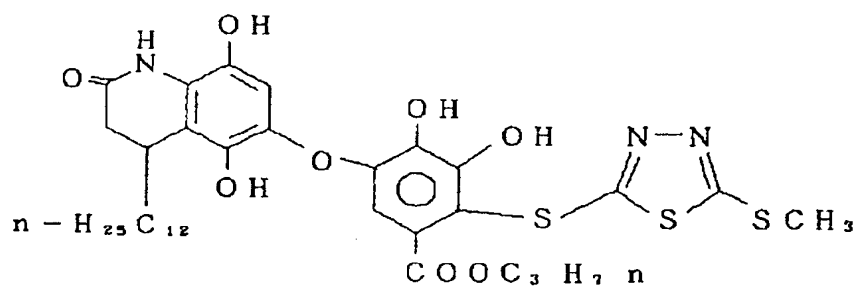


[0109]

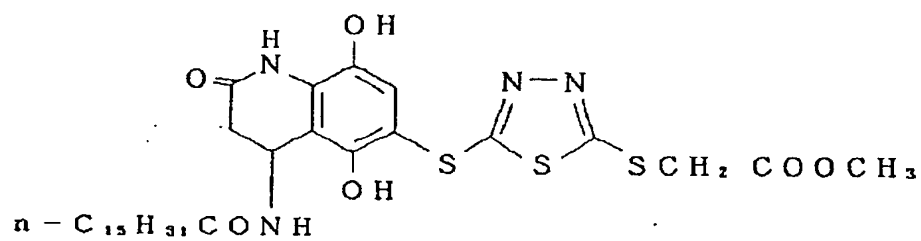
[化45]

67
II - (15)

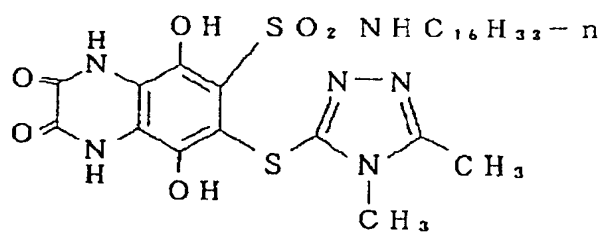
68



II - (16)



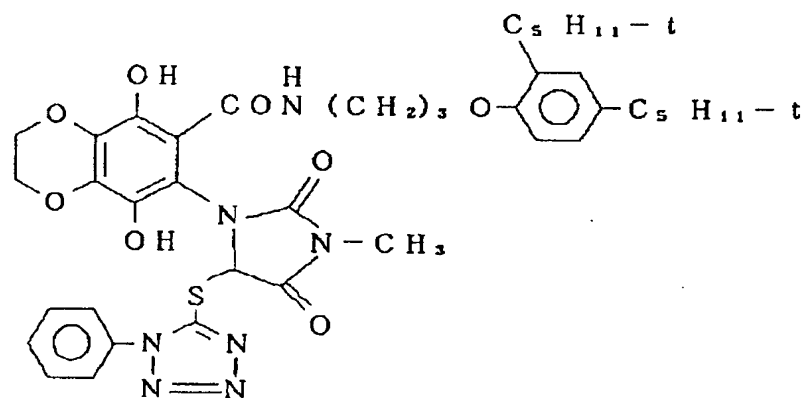
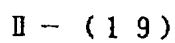
II - (17)



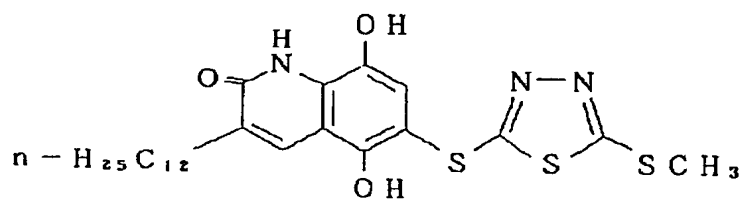
[0110]

【化46】

70



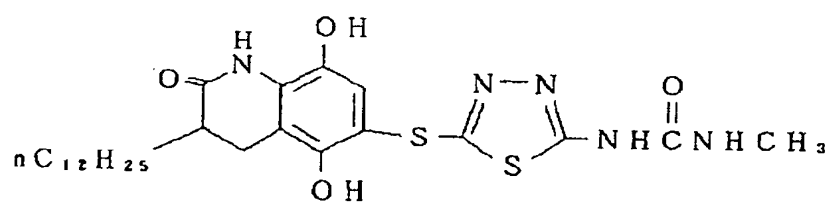
II - (20)



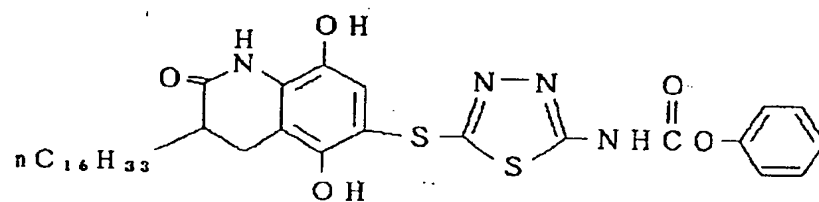
【化 4 7】

71
II - (21)

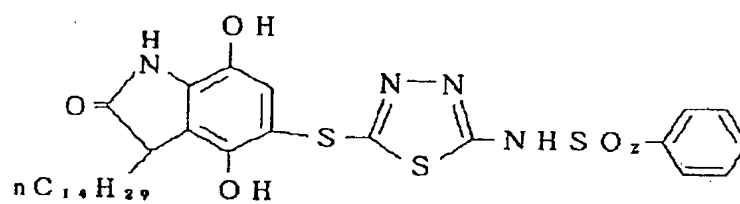
72



II - (22)



II - (23)

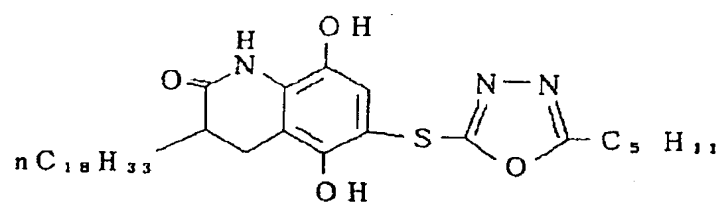


[0112]

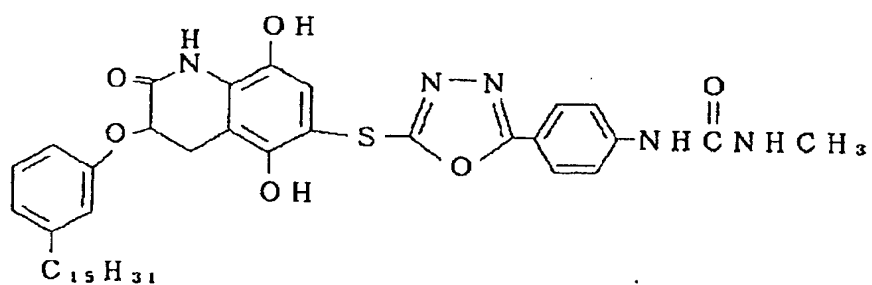
[化48]

73
II - (24)

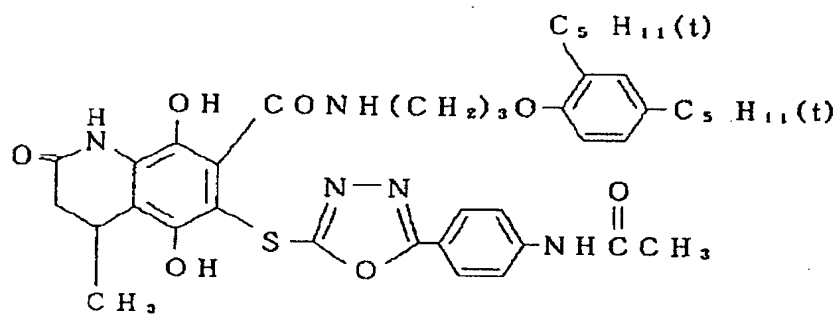
74



II - (25)



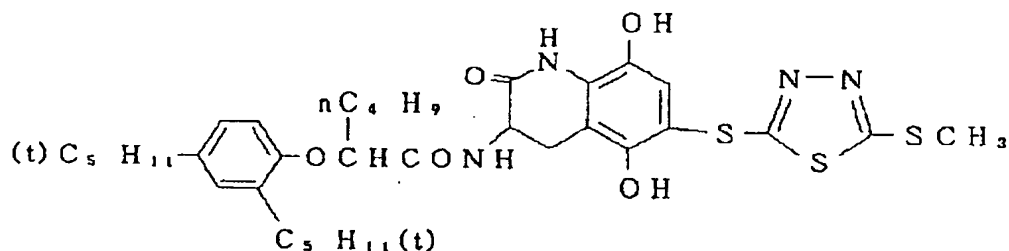
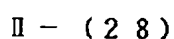
II - (26)



[0113]

[化49]

76



【0117】特公昭52-153482号、同55-42739号、米国特許第4,431,729号、同4,259,438号、英国特許第1535016号、米国特許第4,259,438号、同第4,431,729

【0119】すなわち、任意の粒径分布を有するハロゲン化銀微晶乳剤を用いて結晶成長期における銀イオン及びハロゲンイオンの添加速度を結晶の臨界成長速度の30～100%の結晶成長速度になるように添加すると、

単分散ハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【0120】本発明の単分散ハロゲン化銀粒子は、立方体、八方体のような規則的な結晶形を有するものでもよく、また球状、板状などの変則的な結晶形を持つもの、双晶面などの結晶欠陥を持つもの或いはこれらの結晶形の複合形でもよい。種々の結晶形の粒子の混合から成ってもよい。

【0121】とくにまた特開昭63-11928号に記載の単分散六角平板粒子も好ましく用いる。

【0122】本発明に用いられる単分散乳剤のハロゲン化銀は臭化銀または約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%～約25モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0123】さらに好ましくは、カラーネガ感材では約2ないし10モル%のヨウ化銀を、またカラー反転感材では約1ないし5モル%のヨウ化銀を含むヨウ臭化銀である。

【0124】本発明に用いる単分散ハロゲン化銀粒子は、均一なハロゲン分布からなるものであっても異なるハロゲン組成を有する2以上の相からなるものであってもよい。

【0125】例えば特開昭62-19843号に開示された粒子のように表面層の沃化銀含有率が内部相に比べ高い粒子、あるいは特開昭60-143331号に開示された粒子内部に高いヨード相を有する粒子も好ましい。

【0126】本発明に用いる単分散ハロゲン化銀粒子は、通常の表面潜像型ハロゲン化銀粒子であってもよいし、主として内部に潜像を形成する内部潜像型ハロゲン化銀粒子であってもよい。また表面感度と内部感度の比率が0.5～2である圧力特性が改良された単分散粒子も好ましく用いる。

【0127】本発明に用いる単分散乳剤の化学増感法はジェームス (T. H. James) 著、ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年 (T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008; リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同3,297,446号、同3,772,031号、同3,857,711号、同3,901,714号、同4,266,018号、および同3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg 5～10、pH 5～8および温度30～

80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せを用いて行うことができる。化学増感法は最適には、金化合物とチオシアネート化合物の存在下に、また米国特許第3,857,711号、同4,266,018号および同4,054,457号に記載される硫黄含有化合物もしくはハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物などの硫黄含有化合物の存在下に行う。化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。用いられる化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同3,411,914号、同3,554,757号、特開昭58-126526号および前述ダフイン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。化学増感に加えて、または代替して、米国特許第3,891,446号および同3,984,249号に記載されるように、例えば水素を用いて還元増感することができるし、米国特許第2,518,698号、同2,743,182号および同2,743,183号に記載されるように塩化第一錫、二酸化チオウレア、ポリアミンのような還元剤を用いて、または低pAg (例えば5未満) および/または高pH (例えば8より大) 処理によって還元増感することができる。また米国特許第3,917,485号および同3,966,476号に記載される化学増感法で色増感性を向上することもできる。

【0128】また特開昭61-3134号や同61-3136号に記載されている酸化剤を用いた増感法も適用することができる。

【0129】これら単分散乳剤は、同一感光性乳剤層のうち最高感度乳剤以外の層に用い、同一層中には、一種以上含まれているが好ましくは2種か3種の混合使用が好ましい、4種以上の混合であってもよい。

【0130】本発明の感光材料は、支持体上に青感性層、緑感性層、赤感性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感性層、緑感性層、青感性性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0131】上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

【0132】該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカブラー、DIR化合物等が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0133】各单位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0134】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

【0135】また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。

【0136】また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0137】その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0138】色再現性を改良するために、米国特許第4,663,271号、同第4,705,744号、同第4,707,436号、特開昭62-160448号、同63-89850号の明細書に記載の、BL、GL、RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0139】上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0140】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0141】ハロゲン化銀の粒径は、約0.2ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が約10ミクロンに至るまでの大サイズ粒子でもよい。

【0142】また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Gutof, Photographic Science and Engineering)、第14巻248~257頁(1970年);米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

【0143】結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0144】上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよい。このコア/シェル型内部潜像型乳剤の調製方法は、特開昭59-133542号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは、現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0145】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0146】本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0147】米国特許第4,082,553号に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に好ましく使用できる。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいう。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子の調製法は、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載されている。

【0148】粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、同一のハロゲン組成をもつものでも異なるハロゲン組成をもつものでもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の粒子サイズには特別な限定はないが、平均粒子サイズとしては0.01~0.75 μm 、特に0.05~0.6 μm が好ましい。また、粒子形状については特に限定はなく、規則的な粒子でもよく、また、多分散乳剤でもよいが、単分散（ハロゲン

化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の $\pm 40\%$ 以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0149】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。

【0150】微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。

【0151】微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01~0.5 μm が好ましく、0.02~0.2 μm がより好ましい。

【0152】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。この場合、ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を好ましく含有させることができる。

【0153】本発明の感光材料の塗布銀量は6.0g/m²以下が好ましく、4.5g/m²以下が最も好ましい。

【0154】本発明に使用できる公知の写真添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0155】

添加剤の種類	RD17643	RD18716	RD307105
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2 感度上昇剤		648頁右欄	
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄 ~ 649頁右欄	866~868 頁
4 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5 かぶり防止 剤、安定剤	24~25頁	649頁右欄	868~870 頁
6 光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄 ~ 650頁左欄	873頁
7 ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左欄~右欄	872頁
8 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874~875 頁
10 バインダー	26頁	651頁左欄	873~874 頁
11 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876 頁

83

- 12 塗布助剤、 26~27頁
表面活性剤
13 スタチック 27頁
防 止 剤
14 マット剤

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4, 411, 987号や同第4, 435, 503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0156】本発明の感光材料に、米国特許第4, 740, 456号、同第4, 788, 132号、特開昭62-18539号、特開平1-283551号に記載のメルカプト化合物を含有させることが好ましい。

【0157】本発明の感光材料に、特開平1-106052号に記載の、現像処理によって生成した現像銀量とは無関係にかぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。

【0158】本発明の感光材料に、国際公開W088/04794号、特表平1-502912号に記載された方法で分散された染料またはEP317, 308A号、米国特許4, 420, 555号、特開平1-259358号に記載の染料を含有させることが好ましい。

【0159】本発明の感光材料には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643, VII - C~G、および同No. 307105, VII - C~Gに記載された特許に記載されている。

【0160】イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3, 933, 501号、同第4, 022, 620号、同第4, 326, 024号、同第4, 401, 752号、同第4, 248, 961号、特公昭58-10739号、英国特許第1, 425, 020号、同第1, 476, 760号、米国特許第3, 973, 968号、同第4, 314, 023号、同第4, 511, 649号、欧州特許第249, 473A号に記載のものが好ましい。

【0161】マゼンタカプラーとしては5-ピラソロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、例えば米国特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、欧州特許第73, 636号、米国特許第3, 061, 432号、同第3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4, 500, 630号、同第4, 540, 654号、同第4, 556, 630号、国

84

- 650頁右欄 875~876 頁
650頁右欄 876~877 頁
876~879 頁

際公開W088/04795号に記載のものが特に好ましい。

【0162】シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、例えば米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、欧州特許第121, 365A号、同第249, 453A号、米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 775, 616号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、同第4, 690, 889号、同第4, 254, 212号、同第4, 296, 199号、特開昭61-42658号に記載のものが好ましい。さらに、特開昭64-553号、同64-554号、同64-555号、同64-556に記載のピラゾロアゾール系カプラーや、米国特許第4, 818, 672号に記載のイミダゾール系カプラーも使用することができる。

【0163】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、例えば米国特許第3, 451, 820号、同第4, 080, 211号、同第4, 367, 282号、同第4, 409, 320号、同第4, 576, 910号、英国特許2, 102, 137号、欧州特許第341, 188A号に記載されている。

【0164】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、米国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許(公開)第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

【0165】発色色素の不要吸収を補正するためのカラー・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII - G項、同No. 307105のVII - G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57, 39413号、米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4, 774, 181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4, 777, 120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0166】R. D. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラーは、漂白能を有する処理工程の時間を短縮するのに有効であり、特に、前述の平板状ハロゲン化銀粒子を用いる感光材料に添加する場合に、その効果が大きい。現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

【0167】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、例えば米国特許第4,130,427号等に記載の競争カプラー、米国特許第4,283,472号、同第4,338,393号、同第4,310,618号に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カプラー、DIRカプラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173,302A号、同第313,308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、米国特許第4,555,477号に記載のリガンド放出カプラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4,774,181号に記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。

【0168】本発明に使用するカプラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

【0169】水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。水中油滴分散法で用いられる常圧での沸点が175℃以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、例えばフタル酸エステル類（例えばジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-*tert*-アミルフェニル)フタレート、ビス(2,4-ジ-*tert*-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレート)、リン酸またはホスホン酸のエステル類（例えばトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート)、安息香酸エステル類（例えば2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエート)、アミ

ド類（例えばN,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド、N-テトラデシルピロリドン）、アルコール類またはフェノール類（例えばイソステアリアルアルコール、2,4-ジ-*tert*-アミルフェノール）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えばビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクトート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（例えばN,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルアニリン）、炭化水素類（例えばパラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン）が挙げられる。また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

【0170】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、例えば米国特許第4,199,363号、西独特許出版(OLS)第2,541,274号および同第2,541,230号に記載されている。

【0171】本発明のカラー感光材料中には、例えばフェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、*n*-ブチル、*p*-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾールの各種の防腐剤もしくは防霉剤を添加することが好ましい。

【0172】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のDR. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0173】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えば、エー・グリーン(A. Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.), 19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより、測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到着する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、

飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。

【0174】膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率は、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：
(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚に従って計算できる。

【0175】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤等を含むことが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0176】本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩が挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0177】発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエレントリアミン五酢酸、シクロヘキサジアン四酢酸、ヒドロキシエチル

イミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N, N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げることができる。

【0178】次に発色現像液以外の本発明カプラー反転感光材料の処理液及び処理工程について説明する。

【0179】本発明のカラー反転感光材料の処理工程のうち黒色現像から発色現像までの工程は以下の通りである。

【0180】

- 1) 黒白現像-水洗-反転-発色現像
- 2) 黒白現像-水洗-光反転-発色現像
- 3) 黒白現像-水洗-発色現像

工程1)~3)の水洗工程はいずれも、米国特許4, 804, 816号に記載のリンス工程に替えて、処理の簡易化、廃液の低減を図ることができる。

【0181】次に発色現像以降の工程について説明する。

【0182】

- 4) 発色現像-調整-漂白-定着-水洗-安定
 - 5) 発色現像-水洗-漂白-定着-水洗-安定
 - 6) 発色現像-調整-漂白-水洗-定着-水洗-安定
 - 7) 発色現像-水洗-漂白-水洗-定着-水洗-安定
 - 8) 発色現像-漂白-定着-水洗-安定
 - 9) 発色現像-漂白-漂白定着-水洗-安定
 - 10) 発色現像-漂白-漂白定着-定着-水洗-安定
 - 11) 発色現像-漂白-水洗-定着-水洗-安定
 - 12) 発色現像-調整-漂白定着-水洗-安定
 - 13) 発色現像-水洗-漂白定着-水洗-安定
 - 14) 発色現像-漂白定着-水洗-安定
 - 15) 発色現像-定着-漂白定着-水洗-安定
- 4)から15)の処理工程において、安定工程の直前の水洗工程は除去されてもよく、又逆に最終工程の安定工程は行なわれなくてもよい。前記の工程1)~3)のいずれかひとつと4)~15)の工程のいずれかひとつとがつながって、カラー反転工程が形成される。

【0183】次に本発明のカラー反転処理工程の処理液について説明する。

【0184】本発明に用いられる黒白現像液には、公知の現像主薬を用いることができる。現像主薬としては、ジヒドロキシベンゼン類（たとえばハイドロキノン）、3-ピラゾリドン類（たとえば1-フェニル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（たとえばN-メチル-p-アミノフェノール）、1-フェニル-3-ピラゾリン類、アスコルビン酸及び米国特許第4, 067, 872号に記載の1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環とインドレン環とが縮合したような複素環化合物を、単独もしくは組合せて用いることができる。

【0185】本発明に用いる黒白現像液には、その他必要により保恒剤（例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩など）、緩衝剤（例えば、炭酸塩、硼酸、硼酸塩、アルカノールアミン）、アルカリ剤（例えば、水酸化物、炭酸塩）、溶解剤（例えば、ポリエチレングリコール類、これらのエステル）、pH調整剤（例えば、酢酸の如き有機酸）、増感剤（例えば、四級アンモニウム塩）、現像促進剤、界面活性剤、消泡剤、硬膜剤、粘性付与剤を含有させることができる。

【0186】本発明に用いる黒白現像液にはハロゲン化銀溶剤として作用する化合物を含ませる必要があるが、通常は上記の保恒剤として添加される亜硫酸塩がその役目を果たす。この亜硫酸塩及び他の使用しうるハロゲン化銀溶剤としては、具体的にはKSCN、NaSCN、 K_2SO_3 、 Na_2SO_3 、 $K_2S_2O_5$ 、 $Na_2S_2O_5$ 、 $K_2S_2O_8$ 、 $Na_2S_2O_8$ を挙げることができる。

【0187】このようにして調整された現像液のpH値は所望の濃度とコントラストを与える十分な程度に選択されるが、約8.5～11.5の範囲にある。

【0188】かかる黒白現像液を用いて増感処理を行うには通常、標準処理の最大3倍程度迄の時間延長を行えばよい。このとき処理温度を上げれば、増感処理のための延長時間を短縮することができる。

【0189】これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは9～12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり31以下であり、補充液中に臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0190】処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。

【0191】即ち、

開口率＝[処理液と空気との接触面積 (cm²)] ÷ [処理液の容量 (cm³)]

上記の開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001～0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1-82033号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黒白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化などの全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0192】黒白現像後に用いられる反転浴には公知のカブラセ剤を含むことができる。すなわち第1スズイオン有機リン酸錯塩（米国特許第3,617,282号明細書）、第1スズイオン有機ホスホノカルボン酸錯塩（特公昭56-32616号公報）、第1スズイオンアミノポリカルボン酸錯塩（米国特許第1,209,050号明細書）などの第1スズイオン錯塩、水素化ホウ素化合物（米国特許第2,984,567号明細書）、複素環アミンボラン化合物（英国特許第1,011,000号明細書）のホウ素化合物である。このカブラセ浴（反転浴）のpHは、酸性側からアルカリ側まで広い範囲に亘っており、pH2～12、好ましくは2.5～10、特に好ましくは3～9の範囲である。反転浴のかわりに再露光による光反転処理を行なってもよく、又上記カブラセ剤を発色現像液に添加することにより、反転工程を省略することもできる。

【0193】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、発色現像後漂白処理又は漂白定着処理される。これらの処理は発色現像後他の処理工程を経ることなく、直ちに行なわれてもよいし、不用な後現像、空気カブリを防止し、脱銀工程への発色現像液の持ち込みを低減するために、また写真感光材料中に含まれる増感色素、染料などの感材部分及び写真感光材料に含浸された発色現像主薬の洗い出し、無害化を行なうために、発色現像処理後、停止、調整、水洗などの処理工程を経た後漂白処理又は漂白定着処理されてもよい。

【0194】発色現像液の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理と定着処理と同時に進行されてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサントリアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯酸を用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0～8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0195】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo.17129号(1978年7月)に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16,235号に記載の沃化物塩；西独特許第966,410号、同2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40,943号、同49-59,644号、同53-94,927号、同54-35,727号、同55-26,506号、同58-163,940号記載の化合物；臭化物イオンが使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、特開昭53-95,630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

【0196】漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数(pKa)が2~5である化合物で、具体的には酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸が好ましい。

【0197】定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としては例えばチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素などの併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0198】脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じ

ない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分~3分、更に好ましくは1分~2分である。また、処理温度は25℃~50℃、好ましくは35℃~45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0199】脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法、更には液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は、漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

【0200】本発明の感光材料に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

【0201】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び/又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性(例えばカプラー等使用素材による)、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数(段数)、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係はJournal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P.248~253(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題が解決策として、特開昭62-288,838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8,542号に記載のイソチアゾロン化合

物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」(1986年)三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」(1982年)工業技術会、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0202】本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4~9であり、好ましくは5~8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15~45℃で20秒~10分、好ましくは25~40℃で30秒~5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0203】また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、例えばホルマリンやグルタルアルデヒドなどのアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

【0204】上記水洗及び/又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

【0205】自動現像機を用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.20 g
ゼラチン	1.9 g
紫外線吸収剤U-1	0.04 g
紫外線吸収剤U-2	0.1 g
紫外線吸収剤U-3	0.1 g
紫外線吸収剤U-4	0.1 g
紫外線吸収剤U-6	0.1 g
高沸点有機溶媒O11-1	0.1 g
染料E-1の微結晶固体分散物	0.1 g

第2層：中間層

ゼラチン	0.40 g
高沸点有機溶媒O11-3	0.1 g
染料D-4	0.4 mg

第3層：中間層

表面及び内部をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤
(平均粒径0.06 μ m、変動係数18%、
AgI含量1モル%)

銀量 0.05 g

【0206】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー14,850号及び同No.15,159号記載のシッフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0207】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号に記載されている。

【0208】本発明における各種処理液は10℃~50℃において使用される。通常は33℃~38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0209】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

試料101の作製

下塗りを施した厚み127 μ mの三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料101とした。数字はm²当りの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

95		96
ゼラチン		0.4 g
第4層：低感度赤感性乳剤層		
乳剤A	銀量	0.1 g
乳剤B	銀量	0.4 g
ゼラチン		0.8 g
カブラーC-1		0.15 g
カブラーC-2		0.05 g
カブラーC-3		0.05 g
高沸点有機溶媒O i l - 2		0.1 g
第5層：中感度赤感性乳剤層		
乳剤B	銀量	0.2 g
乳剤C	銀量	0.3 g
ゼラチン		0.8 g
カブラーC-1		0.2 g
カブラーC-2		0.05 g
カブラーC-3		0.2 g
高沸点有機溶媒O i l - 2		0.1 g
第6層：高感度赤感性乳剤層		
乳剤D	銀量	0.4 g
ゼラチン		1.1 g
カブラーC-1		0.15 g
カブラーC-2		0.15 g
カブラーC-3		0.7 g
添加物P-1		0.1 g
第7層：中間層		
ゼラチン		0.6 g
添加物M-1		0.3 g
混色防止剤C p d - J		2.6 mg
紫外線吸収剤U-1		0.1 g
紫外線吸収剤U-6		0.1 g
染料D-1		0.02 g
第8層：中間層		
表面及び内部をかぶらせた沃臭化銀乳剤 (平均粒径0.06 μ m、変動係数16%、 Ag I 含量0.3モル%)		
	銀量	0.02 g
ゼラチン		1.0 g
添加物P-1		0.2 g
混色防止剤C p d - I		0.1 mg
混色防止剤C p d - A		0.1 mg
第9層：低感度緑感性乳剤層		
乳剤E	銀量	0.1 g
乳剤F	銀量	0.2 g
乳剤G	銀量	0.2 g
ゼラチン		0.5 g
カブラーC-7		0.05 g
カブラーC-8		0.2 g
化合物C p d - B		0.03 g
化合物C p d - D		0.02 g
化合物C p d - E		0.02 g
化合物C p d - F		0.02 g

97		98
化合物Cpd-G		0.02 g
高沸点有機溶媒Oil-1		0.1 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.1 g
第10層：中感度緑感性乳剤層		
乳剤G	銀量	0.3 g
乳剤H	銀量	0.1 g
ゼラチン		0.6 g
カプラーC-7		0.2 g
カプラーC-8		0.1 g
化合物Cpd-B		0.03 g
化合物Cpd-D		0.02 g
化合物Cpd-E		0.02 g
化合物Cpd-F		0.05 g
化合物Cpd-G		0.05 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.01 g
第11層：高感度緑感性乳剤層		
乳剤I	銀量	0.5 g
ゼラチン		1.0 g
カプラーC-4		0.3 g
カプラーC-8		0.1 g
化合物Cpd-B		0.08 g
化合物Cpd-D		0.02 g
化合物Cpd-E		0.02 g
化合物Cpd-F		0.02 g
化合物Cpd-G		0.02 g
高沸点有機溶媒Oil-1		0.02 g
高沸点有機溶媒Oil-2		0.02 g
第12層：中間層		
ゼラチン		0.6 g
染料D-1		0.1 g
染料D-2		0.05 g
染料D-3		0.07 g
第13層：イエローフィルター層		
黄色コロイド銀	銀量	0.07 g
ゼラチン		1.1 g
混色防止剤Cpd-A		0.01 g
高沸点有機溶媒Oil-1		0.01 g
染料E-2の微結晶固体分散物		0.05 g
第14層：中間層		
ゼラチン		0.6 g
第15層：低感度青感性乳剤層		
乳剤J	銀量	0.2 g
乳剤K	銀量	0.3 g
乳剤L	銀量	0.1 g
ゼラチン		0.8 g
カプラーC-5		0.2 g
カプラーC-9		0.4 g
第16層：中感度青感性乳剤層		
乳剤L	銀量	0.1 g
乳剤M	銀量	0.4 g

99		100
ゼラチン		0.9 g
カブラーC-5		0.3 g
カブラーC-6		0.1 g
カブラーC-9		0.1 g
第17層：高感度青感性乳剤層		
乳剤N	銀量	0.4 g
ゼラチン		1.2 g
カブラーC-6		0.2 g
カブラーC-9		0.1 g
カブラーC-10		0.7 g
第18層：第1保護層		
ゼラチン		0.7 g
紫外線吸収剤U-1		0.04 g
紫外線吸収剤U-2		0.01 g
紫外線吸収剤U-3		0.03 g
紫外線吸収剤U-4		0.03 g
紫外線吸収剤U-5		0.05 g
紫外線吸収剤U-6		0.05 g
高沸点有機溶媒O i l-1		0.02 g
ホルマリンスカベンジャー		
C p d-C		0.2 g
C p d-H		0.4 g
染料D-3		0.05 g
混色防止剤C p d-A		0.02 g
第19層：第2保護層		
コロイド銀	銀量	0.1 mg
微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、		
Ag I含量1モル%、	銀量	0.1 g
ゼラチン		0.4 g
第20層：第3保護層		
ゼラチン		0.4 g
ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μ ）		0.1 g
メチルメタクリレートとアクリル酸の		0.1 g
4：6の共重合体（平均粒径1.5 μ ）		
シリコーンオイル		0.03 g
界面活性剤W-1		3.0 mg

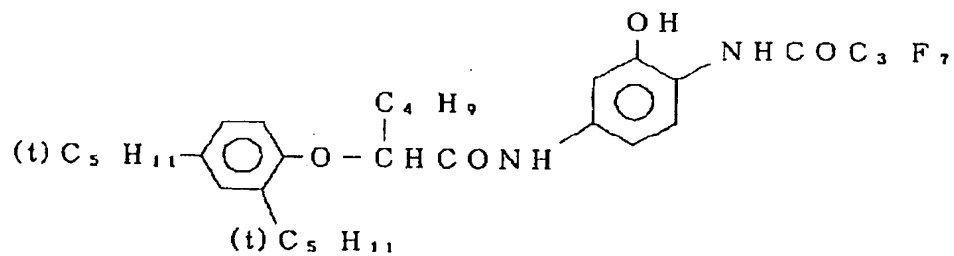
また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1～F-8を添加した。さらに各層には、上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-2、W-3、W-4、W-5を添加した。
 【0210】更に防腐、防霉剤としてフェノール、1,

2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコールを添加した。
 【0211】試料101に用いた化合物を以下に示す。
 【0212】
 【化50】

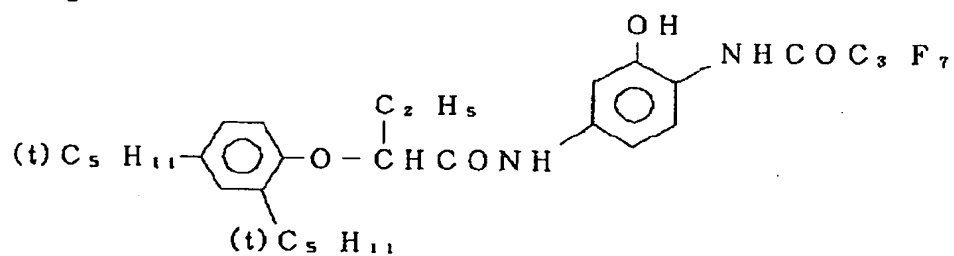
101

102

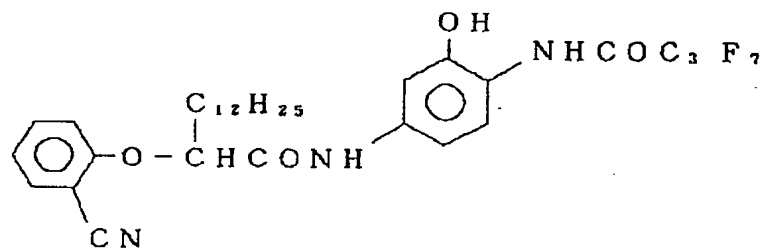
C-1



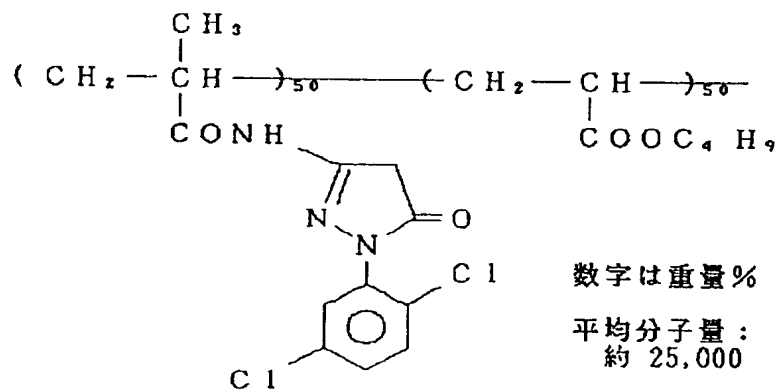
C-2



C-3



C-4



数字は重量%

平均分子量：
約 25,000

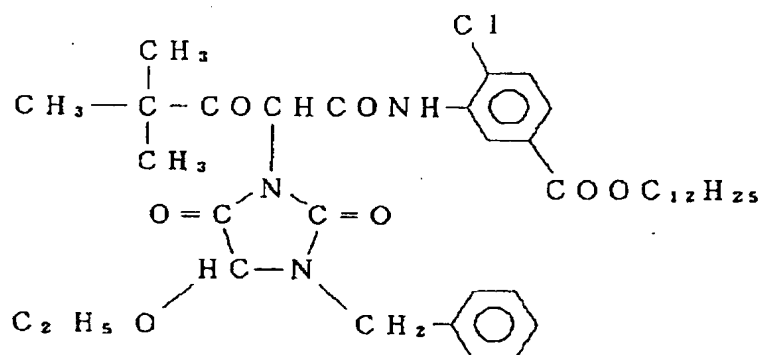
[0213]

【化51】

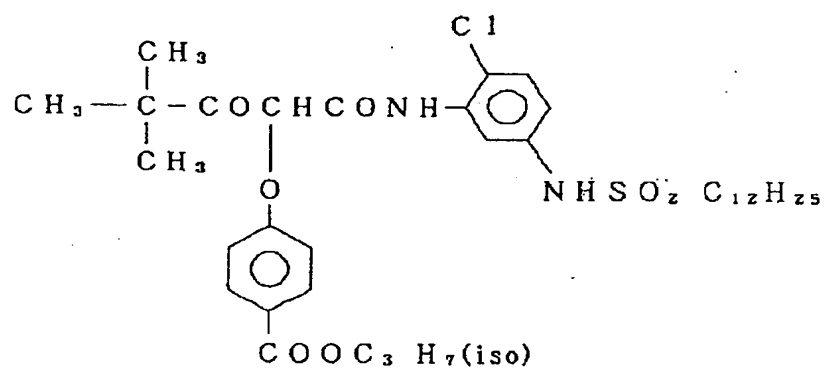
103

104

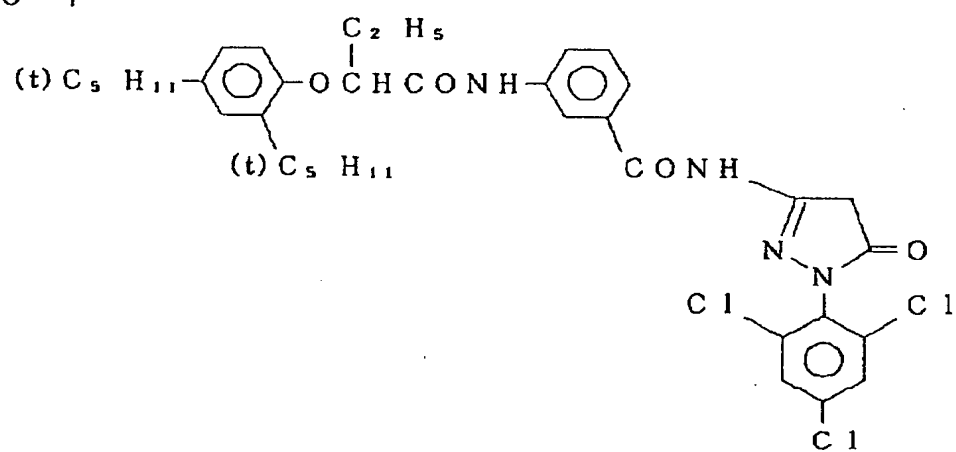
C-5



C-6



C-7



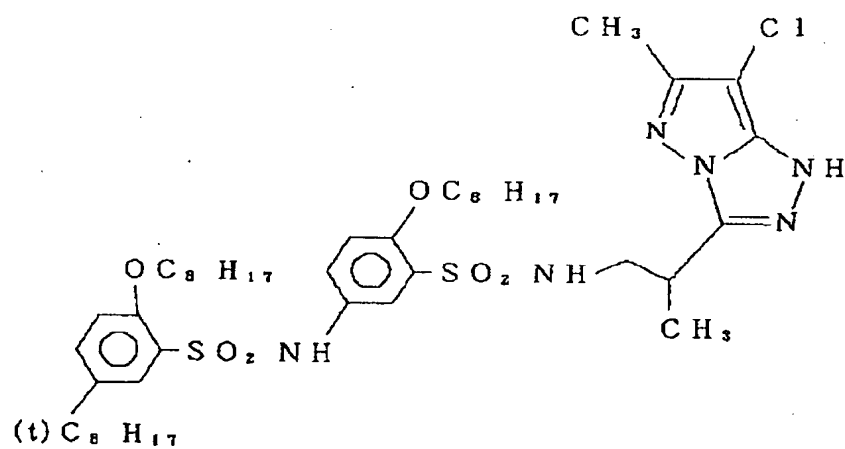
[0214]

[化52]

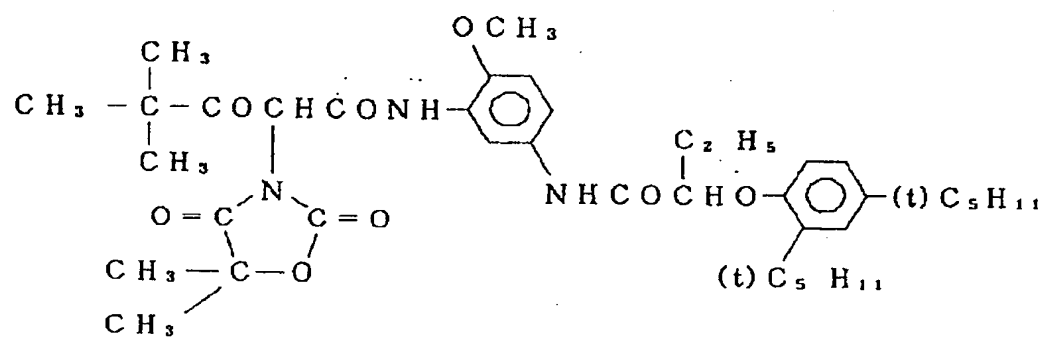
105

106

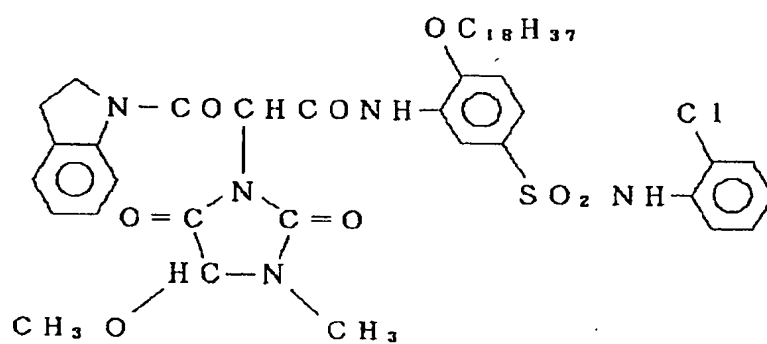
C-8



C-9



C-10



[0215]

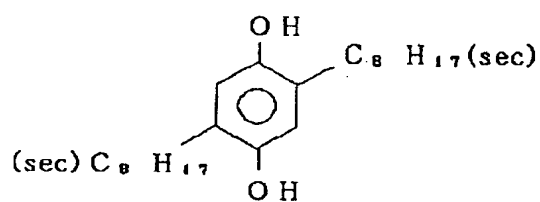
【化53】

Oil-1 フタル酸ジブチル

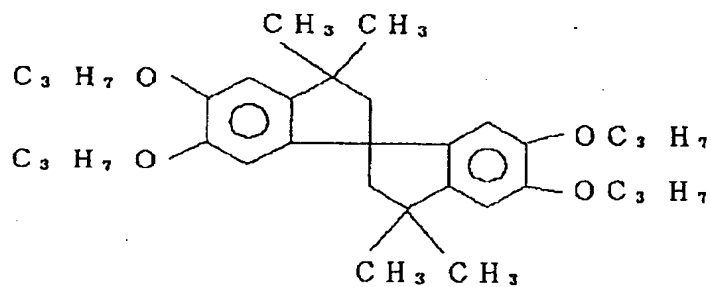
Oil-2 リン酸トリクレジル

Oil-3 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{NCO C}_{11}\text{H}_{23}$

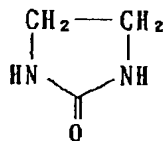
Cpd-A



Cpd-B



Cpd-C

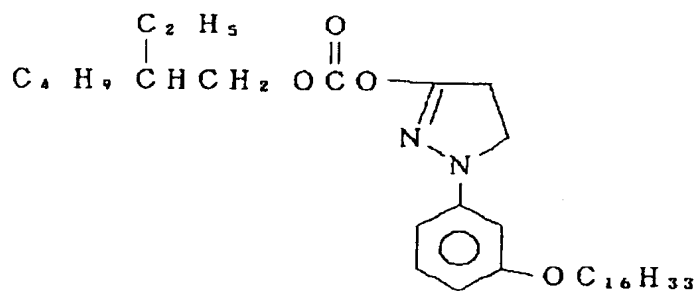


[0216]

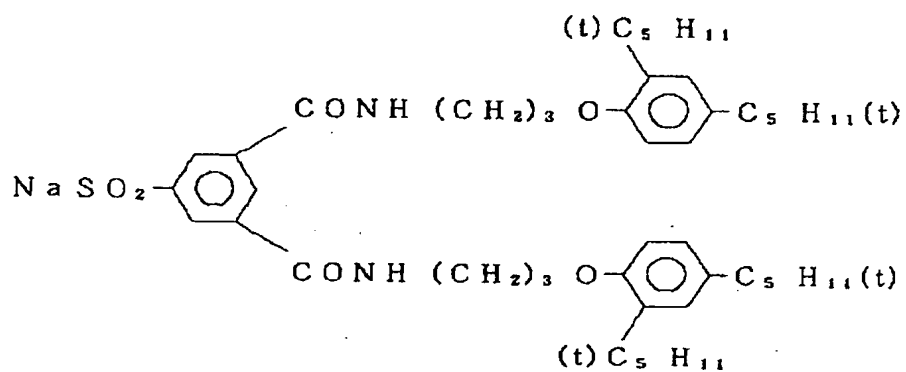
40 【化54】

109
C p d - D

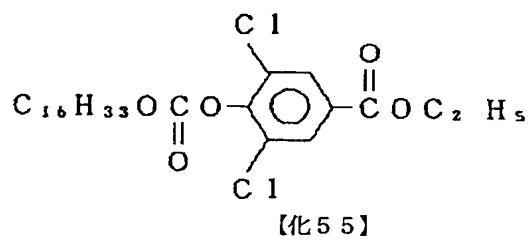
110



C p d - E



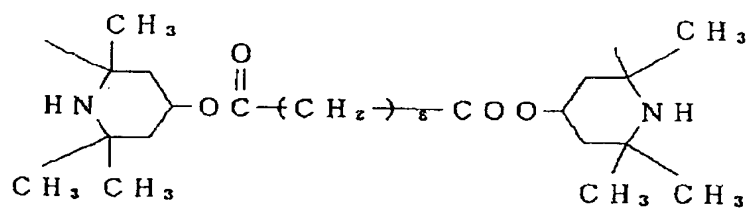
C p d - F



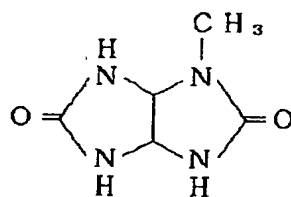
[0217]

111
C p d - G

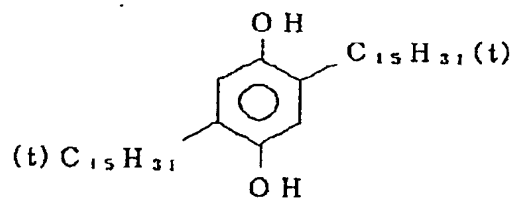
112



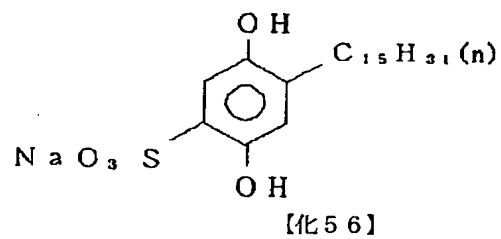
C p d - H



C p d - I



C p d - J

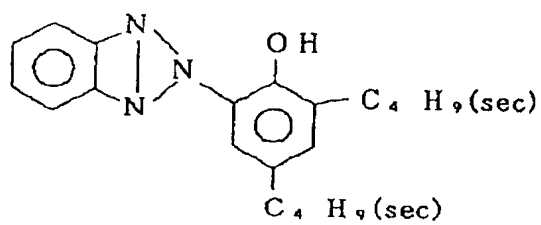


[0218]

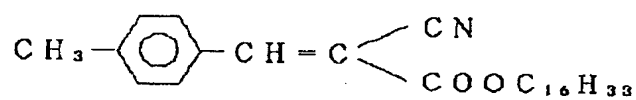
[化56]

113
U-1

114



U-2

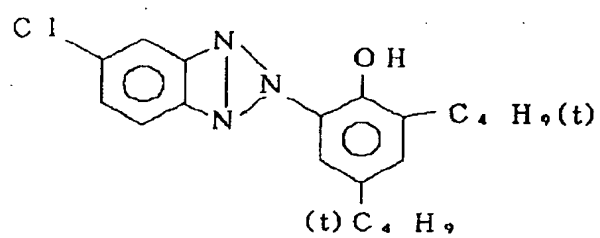


[0219]

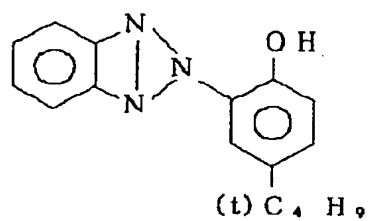
[化57]

115
U-3

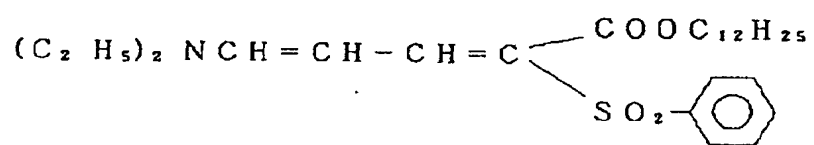
116



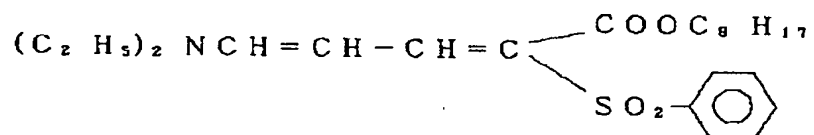
U-4



U-5



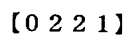
U-6



[0220]

40 [化58]

118

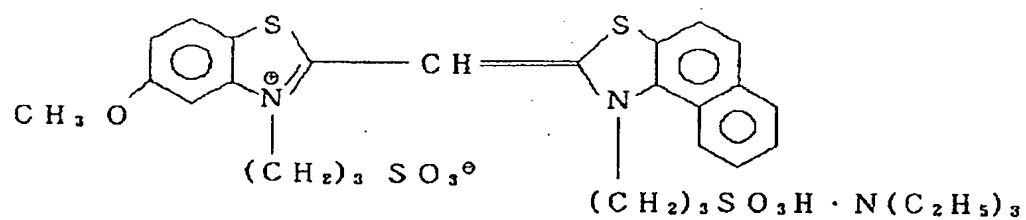


【化59】

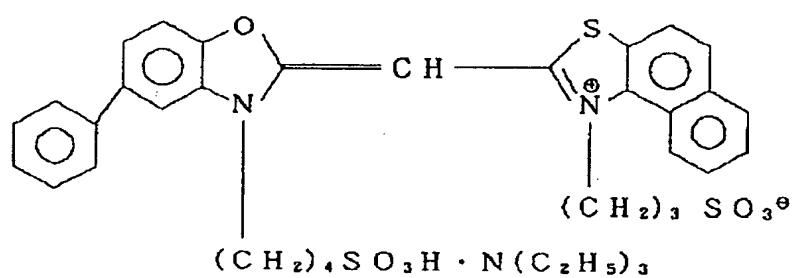
119

120

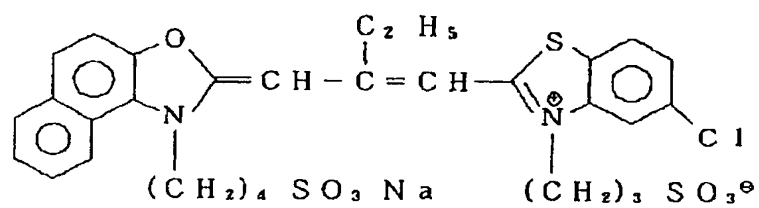
S-5



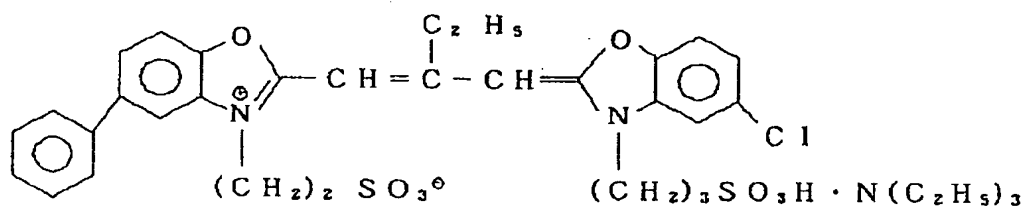
S-6



S-7



S-8



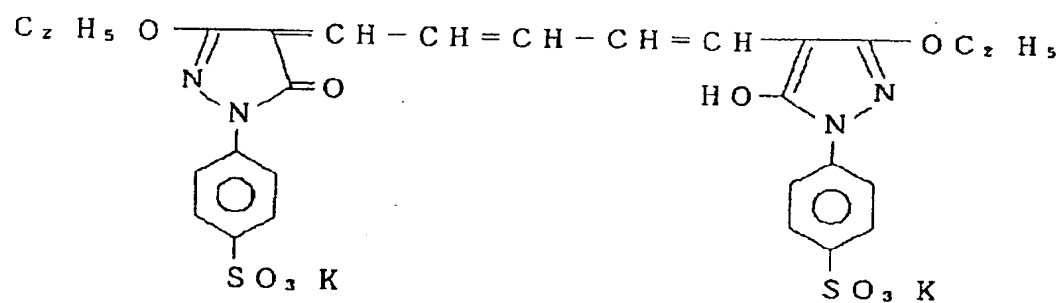
[0222]

[化60]

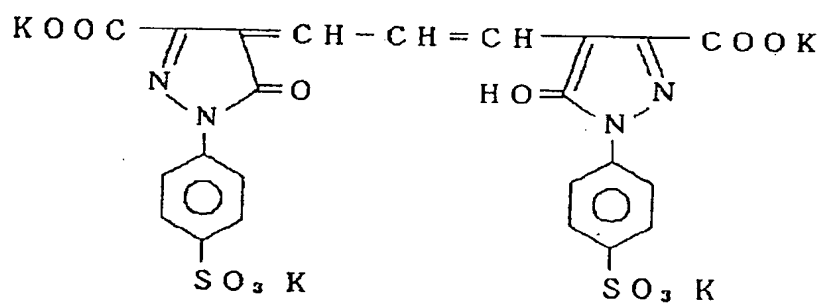
121

122

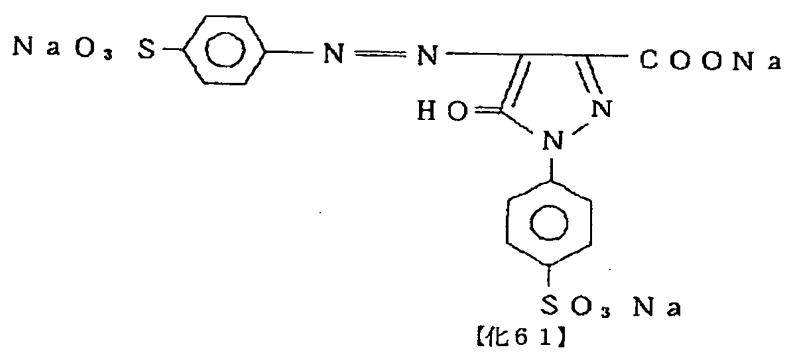
D-1



D-2



D-3

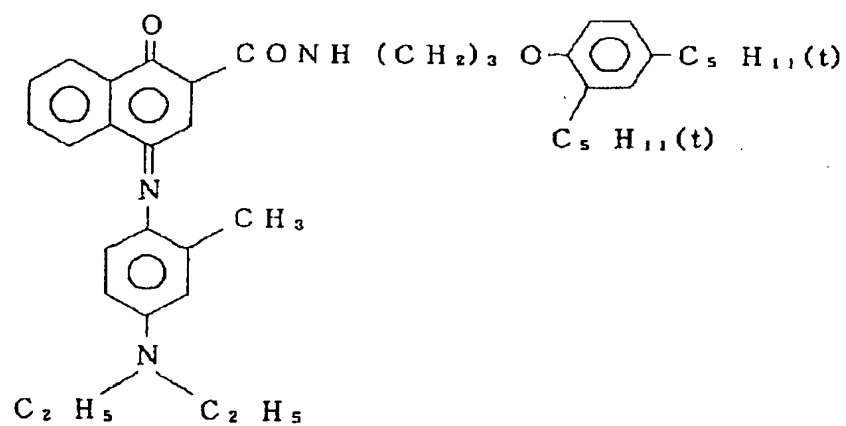


[0223]

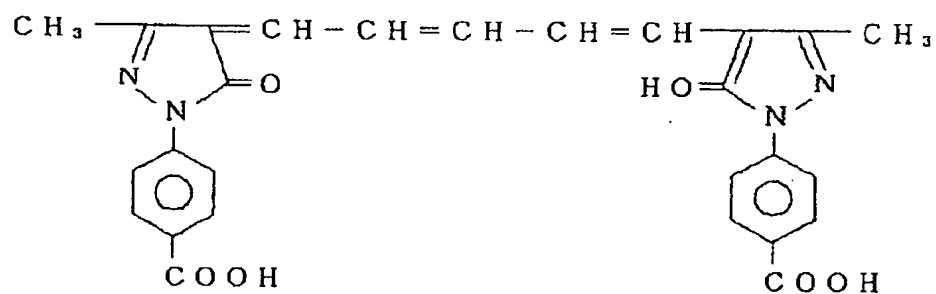
123

124

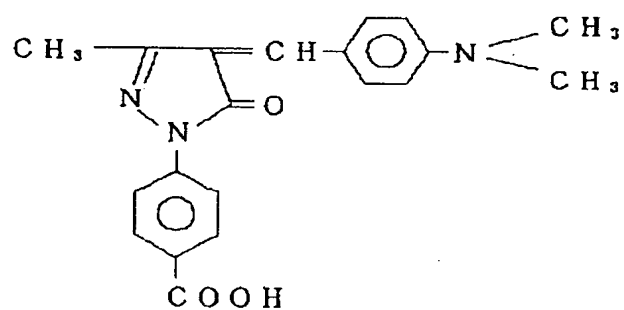
D-4



E-1

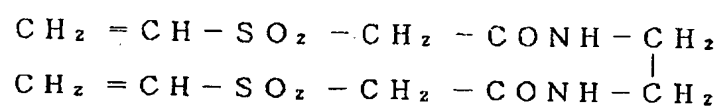


E-2

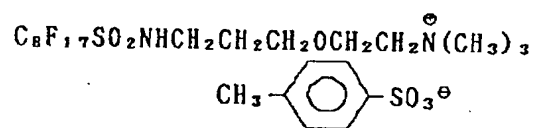


[0224]

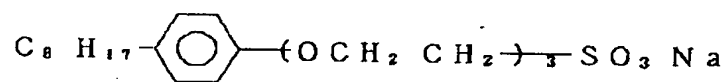
[化62]

H-1 ¹²⁵¹²⁶

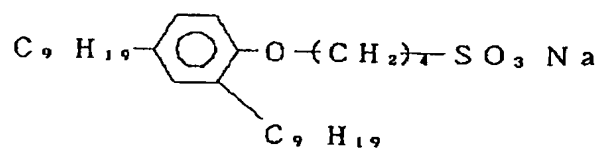
W-1



W-2



W-3



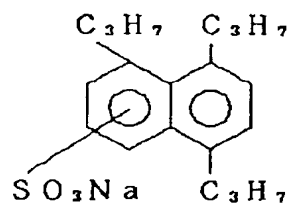
[0225]

[化63]

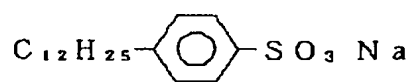
127

W-4

128



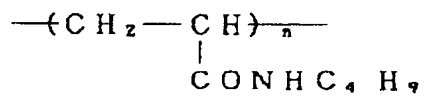
W-5



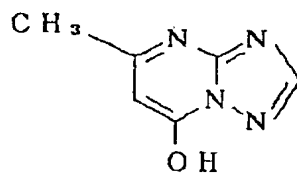
P-1



M-1



F-1

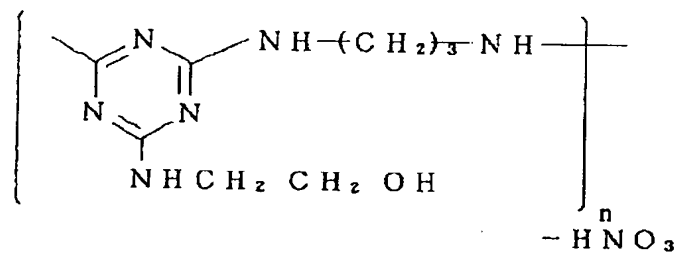


【0226】

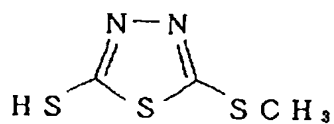
【化64】

F-2

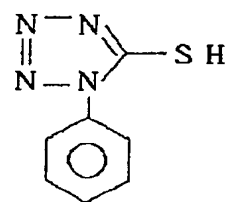
130



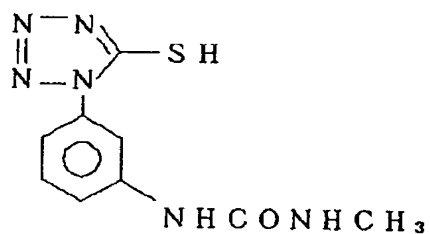
F-3



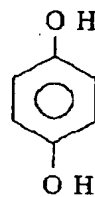
F-4



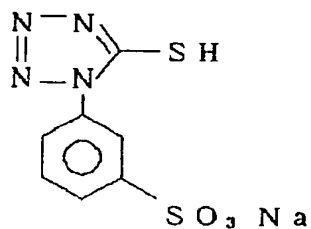
F-5



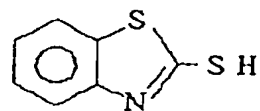
F-6



F-7



F-8



試料101に用いた沃臭化銀乳剤は以下のとおりである。

【0227】

乳剤名	平均粒径 (μm)	変動係数 (%)	AgI 含率 (%)
A 多分散14面体粒子	0.25	22	4
B 多分散立方体内部潜像型粒子	0.30	22	4
C 多分散14面体粒子	0.30	25	3
D 多分散双晶粒子	0.60	25	2

131

132

E	多分散立方体粒子	0.17	21	4
F	多分散立方体粒子	0.20	23	4
G	多分散立方体内部潜像型粒子	0.25	23	4
H	多分散立方体内部潜像型粒子	0.30	22	3
I	多分散平板状粒子	0.80	28	2
平均アスペクト比4.0				
J	多分散14面体粒子	0.31	25	4
K	多分散14面体粒子	0.36	23	4
L	多分散立方体内部潜像型粒子	0.46	22	3
M	多分散立方体粒子	0.53	25	3
N	多分散平板状粒子	1.00	28	2
平均アスペクト比7.0				

乳剤A～Nの分光増感

乳剤名	添加した増感色素	* S-8	
A	S-1	J	S-6
S-2		S-5	
B	S-1	K	S-6
S-2		S-5	
C	S-1	L	S-6
S-2		S-5	
D	S-1	20 M	S-6
S-2		S-5	
S-7		N	S-6
E	S-3	S-5	
S-4		増感色素の添加量は、乳剤のハロゲン化銀1モルあたり0.01～0.25gの範囲で用いた。	
F	S-3	【0228】次に、第2層の中間層に、表1に示す化合物を添加した試料102～110を作製した。また試料103～110については、第4層～第6層に使用した乳剤A～Dの代わりに、下記に示す乳剤O～Rと、各々等重量で置き換えた。なお、乳剤O～Rの分光増感は、各々対応する乳剤A～Dと同様にして行なった。	
S-4		【0229】	
G	S-3	30	
S-4		* 平均粒径 変動係数 AgI 含率	
H	S-3	(μm) (%) (%)	
S-4		O 単分散14面体粒子 0.26 15 3.7	
I	S-3	P 単分散立方体内部潜像型粒子 0.29 14 3.3	
S-4		Q 単分散14面体粒子 0.32 15 5.0	
		R 単分散双晶粒子 0.59 13 2.0	

このようにして得られた試料101～110についてセンシトメトリ、鮮鋭度のテストを行なった。結果を表1に示す。

【0230】

【表1】

表 1 赤感性層の写真性と鮮鋭度

試料No	内 容	第2層に添加した化合物 ^{*1}	Dmin ^{*2}	G _{0.5} ^{*3}	MTF 値	
					10cycle/mm	30cycle/mm
101	比較例	—	0.14	0.73	0.93	0.32
102	"	I - (1)	0.16	0.61	1.05	0.41
103	本発明	"	0.13	0.95	1.06	0.42
104	"	I - (16)	0.13	0.98	1.05	0.46
105	"	I - (22)	0.13	0.96	1.07	0.45
106	"	I - (35)	0.13	1.01	1.04	0.42
107	"	I - (52)	0.14	0.98	1.08	0.43
108	"	I - (1)	0.13	0.96	1.05	0.41
109	"	I - (11)	0.13	0.98	1.05	0.45
110	"	I - (28)	0.14	1.02	1.06	0.42

*1 : 添加量はいずれも 0.03 mmol/m²とした。

*2 : 露光量を充分増大させて得られる最低カラー反転濃度。

*3 : Dmin + 0.20 の濃度と、その濃度を与える露光量の対数値 - 0.5 の露光量における濃度の差を ΔD としたとき、次式で与えられる特性値を表わす。

$$G_{0.5} = \Delta D / 0.5$$

(試験方法)

1. センシトメトリ

色温度を 4800°K に調整した感光計で連続階調ウェッジを介して露光を行ない下記現象種裡を行なった。

2. 鮮鋭度

色温度を 4800°K に調整した感光計で、黒／白矩形波状の MTF 測定用ウェッジを介して露光を行ない上記 1 と同様の現像処理を行なった後、MTF 値を求めた。低周波領域として 10 cycle/mm での、高周波領域として 30 cycle/mm での値を示す。

(現像処理)

処 理 工 程				
処理工程	時間	温度	タンク容量	補充量
黒白現像	6分	38℃	12 l	2.2 l/m ²
第一水洗	2分	38℃	4 l	7.5 l/m ²
反 転	2分	38℃	4 l	1.1 l/m ²
発色現像	6分	38℃	12 l	2.2 l/m ²
調 整	2分	38℃	4 l	1.1 l/m ²
漂 白	6分	38℃	12 l	0.22 l/m ²
定 着	4分	38℃	8 l	1.1 l/m ²
第二水洗	4分	38℃	8 l	7.5 l/m ²
安 定	1分	25℃	2 l	1.1 l/m ²

135

各処理液の組成は以下の通りであった。

黒白現像

	母液	補充液
ニトリロー-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナリトウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	30 g	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20 g	20 g
炭酸カリウム	33 g	33 g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシ メチル-3-ピラゾリドン	2.0 g	2.0 g
臭化カリウム	2.5 g	1.4 g
チオシアン酸カリウム	1.2 g	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0 mg	—
水を加えて 1000ml 1000ml		
pH	9.60	9.60

pHは、塩酸又は水酸化カリウムで調整した。

反転液

	母液	補充液
ニトリロー-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナリトウム塩	3.0 g	母液に 同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g	
p-アミノフェノール	0.1 g	
水酸化ナトリウム	8 g	
氷酢酸	15 mg	
水を加えて	1000 ml	
pH	6.00	

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

発色現像液

	母液	補充液
ニトリロー-N, N, N-トリメチレンホスホン 酸・5ナリトウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸3ナトリウム・12水塩	36 g	36 g
臭化カリウム	1.0 g	—
ヨウ化カリウム	90 mg	—
水酸化ナトリウム	3.0 g	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g	1.5 g
N-エチル-(β-メタンスルホンアミド エチル)-3-メチル-4-アミノアニリン 硫酸塩	11 g	11 g
3, 6-ジチア-1, 8-オクタンジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000 ml	1000 ml
pH	11.80	12.00

pHは、塩酸又は水酸化カリウムで調整した。

調整液

	母液	補充液
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・ 2水塩	8.0 g	母液に 同じ
亜硫酸ナトリウム	12 g	

137

1-チオグリセリンソルピタン・エステル

0.1 g

水を加えて

1000 ml

pH

6.20

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

漂白液

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・
2水塩

母液

2.0 g

補充液

4.0 g

エチレンジアミン4酢酸・Fe (III)・アン
モニウム・2水塩

120 g

240 g

臭化カリウム

100 g

200 g

硝酸アンモニウム

10 g

20 g

水を加えて

1000 ml

1000 ml

pH

5.70

5.50

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

定着液

チオ硫酸アンモニウム

母液

8.0 g

補充液

母液に

亜硫酸ナトリウム

5.0 g

同じ

重亜硫酸ナトリウム

5.0 g

水を加えて

1000 ml

pH

6.60

pHは、塩酸又はアンモニウム水で調整した。

安定液

ホルマリン (37%)

母液

5.0 ml

補充液

母液に

ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニル

1000 ml

同じ

エーテル (平均重合度10)

水を加えて

1000

pH

調整せず

表1より、本発明に係る試料103~101は鮮鋭度 (MTF値)、ハイライト部の階調 ($G_{0.5}$) に優れ、かつ濃度 ($D_{0.1}$) も低い、優れたものであることは明らかである。

【0231】実施例2

実施例1にて作製した試料101の第14層に、表2に示す化合物を添加した試料202~212を作製した。*

乳剤名

S 単分散14面体粒子
T 単分散14面体粒子
U 単分散立方体内部潜像型粒子
V 単分散立方体粒子
W 単分散平板状粒子

平均アスペクト比7.0

このようにして得られた試料202~212、および試料101について実施例1と同様にセンシトメトリ、鮮鋭度のテストを行なった。結果を表2に示す。

*また、試料203~212については、第15~17層に使用した乳剤J~Nの代わりに、下記に示す乳剤S~Wと、各々等重量で置き換えた。なお、乳剤S~Wの分光増感は、各々対応する乳剤J~Nと同様にして行なった。

【0232】

平均粒径 (μm)	変動係数 (%)	AgI 含率 (%)
0.30	13	4.0
0.37	15	4.0
0.46	15	3.5
0.52	14	4.0
1.01	16	1.3

【0233】

【表2】

表 2 青感性層の写真性と鮮鋭度

試料No	内 容	第14層に添加 した化合物*1	Dmin	G _{0.5}	MTF 値	
					10cycle/mm	30cycle/mm
101	比較例	—	0.16	0.75	1.02	0.72
202	"	I-(1)	0.18	0.60	1.11	0.83
203	本発明	"	0.15	0.91	1.11	0.85
204	"	I-(7)	0.15	0.93	1.12	0.85
205	"	I-(10)	0.14	0.93	1.13	0.84
206	"	I-(28)	0.15	0.90	1.10	0.86
207	"	I-(41)	0.15	0.92	1.12	0.85
208	"	II-(1)	0.14	0.93	1.12	0.84
209	"	II-(8)	0.15	0.91	1.10	0.83
210	"	II-(11)	0.15	0.91	1.13	0.85
211	"	II-(20)	0.14	0.93	1.11	0.83
212	"	II-(23)	0.15	0.91	1.13	0.86

*1：添加量はいずれも0.03 mmol/m²とした。

表2より、本発明に係る試料203～212は鮮鋭度、
ハイライト部の階調に優れ、かつ最低濃度も低い優れた